

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication : **2 629 462**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **89 04000**

(51) Int Cl<sup>4</sup> : C 08 F 255/00; C 08 L 23/02, 33/10, 51/06;  
C 08 K 5/37, 5/35; C 08 J 5/00 // (C 08 F 255/00,  
220:12).

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

(22) Date de dépôt : 28 mars 1989.

(30) Priorité : US, 29 mars 1988, n° 174 648.

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 40 du 6 octobre 1989.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

(71) Demandeur(s) : *ROHM AND HAAS COMPANY.* — US.

(72) Inventeur(s) : Casmir Stanislaus Ilenda ; William James  
Work ; Roger Kenneth Graham ; Newman Bortnick.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Cabinet Plasseraud.

(54) Copolymères greffés, procédé pour leur préparation, procédé les utilisant pour améliorer des polyoléfines et mélanges et produits les contenant avec des polyoléfines notamment pour améliorer la compatibilité mutuelle de polymères.

(57) L'invention concerne des copolymères greffés, comprenant un tronc de polyoléfine non polaire, ayant de préférence une moyenne pondérale du poids moléculaire relativement élevée, auquel est greffée au moins une chaîne de polyméthacrylate, que l'on prépare par dissolution d'une polyoléfine non polaire dans un solvant hydrocarboné inerte et, avec agitation du mélange, addition de méthacrylate monomère avec un amorceur pour produire un flux constant faible de radicaux afin de greffer par covalence une chaîne polymère sur le tronc de polyoléfine. Le copolymère greffé peut être mélangé à une matrice de polyoléfine pour améliorer ses propriétés physiques, en particulier assurer un bon équilibre du module de traction, de la résistance au fléchissement et de la viscosité à l'état fondu et également pour améliorer la compatibilité entre des polymères de polarités différentes.

FR 2 629 462 - A1

BEST AVAILABLE COPY

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

COPOLYMERES GREFFES, PROCEDE POUR LEUR PREPARATION, PROCEDE LES  
UTILISANT POUR AMELIORER DES POLYOLEFINES ET MELANGES ET  
5 PRODUITS LES CONTENANT AVEC DES POLYOLEFINES

La présente invention concerne des copolymères greffés, un  
procédé pour leur préparation, un procédé les utilisant pour  
améliorer des polyoléfines et des mélanges et produits les contenant  
avec des polyoléfines. Les copolymères de l'invention améliorent le  
10 module de traction et/ou la résistance au fléchissement des  
polyoléfines auxquelles on les mélange, sans accroître de façon  
inacceptable la viscosité à l'état fondu.

Les copolymères greffés de l'invention comprennent une  
oléfine polymérisée à laquelle est greffée, par liaison covalente,  
15 une chaîne de méthacrylate polymère ayant de préférence un poids  
moléculaire relativement élevé. La chaîne de méthacrylate a de  
préférence une moyenne pondérale du poids moléculaire ( $M_w$ ) d'au  
moins 20 000 et plus avantageusement d'environ 30 000 à 150 000.

Le copolymère greffé peut être préparé par introduction  
20 d'une polyoléfine non polaire, de préférence du polypropylène ou du  
polyéthylène, dans un solvant hydrocarboné inerte qui dissout (ou  
fait gonfler) la polyoléfine, par chauffage à une température à  
laquelle la polyoléfine est dissoute. En agitant la solution, on  
ajoute progressivement du méthacrylate de méthyle (MMA) monomère  
25 avec un amorceur qui produit un flux de radicaux faible et constant  
suffisant pour amorcer la polymérisation du monomère à la  
température de la solution et la formation de la liaison covalente.  
La polyoléfine portant une chaîne latérale greffée peut ensuite être  
séparée du solvant par volatilisation du solvant, de préférence dans  
30 une extrudeuse de dévolatilisation. Le copolymère greffé peut  
ensuite être mélangé avec une polyoléfine appropriée, telle que le  
polypropylène ou le polyéthylène, et peut être extrudé en une forme  
désirée.

Les polyoléfines non polaires, en particulier le  
35 polypropylène et le polyéthylène, et leurs mélanges sous diverses

formes à basse densité, à haute densité et à basse densité linéaire, sont des articles commerciaux majeurs ayant une grande diversité d'utilisations. Néanmoins, il existe des besoins particuliers auxquels le marché n'a pas encore fourni de solution satisfaisante.

5 Parmi eux, figure la suppression de la difficulté du thermoformage et de la mise en oeuvre d'une polyoléfine, en particulier ne contenant pas de charge, sous une forme fondue ou semi-fondue (sensiblement au-dessus de son point de fusion) ; le polymère tend à fléchir facilement sous son propre poids, car il présente une

10 rigidité faible indésirable, et à produire des formes présentant un défaut important d'uniformité de l'épaisseur lors du thermoformage. Les tentatives pour corriger ce défaut par accroissement du poids moléculaire conduisent à des difficultés dans la mise en oeuvre du polymère de poids moléculaire plus élevé, que l'on ne rencontre pas

15 avec les qualités de poids moléculaire plus bas.

Pour le polymère isotactique de butène-1, également appelé polybutylène, le bas point de fusion a rendu difficile la cristallisation du polymère après la mise en oeuvre et l'obtention des performances et propriétés de manutention améliorées que confère

20 la cristallisation. Des agents de nucléation satisfaisants n'existent pas sur le marché.

On a également tenté d'améliorer par exemple la ténacité ou la résistance au choc du polypropylène. L'utilisation de copolymères ou de polypropylène modifié avec un caoutchouc d'éthylène-propylène

25 a amélioré la ténacité, mais au prix d'une rigidité moindre et d'une baisse de la résistance à la distorsion à chaud. Il serait souhaitable de combiner les performances de résistance au choc des copolymères à la rigidité et au comportement de distorsion à chaud de la résine d'homopolymère de polypropylène.

Le greffage de monomères, capables de polymérisation vinylique, tels que le styrène, le méthacrylate de méthyle et similaires, sur des polyoléfines, telles que le polyéthylène, le polypropylène, les copolymères d'éthylène-propylène et les terpolymères d'éthylène-propylène-diène, a été étudié presque depuis

30 la découverte des modes de préparation pratique de ces chaînes

35

principales. Le greffage sur un polymère solide par polymérisation en phase vapeur, par réaction dans une extrudeuse, par peroxydation de la chaîne principale oléfinique et le greffage sur des doubles liaisons latérales, constituent toutes les voies qui ont été  
5 tentées. On recherche cependant toujours une voie appropriée à l'obtention de produits greffés de poids moléculaire relativement élevé avec un rendement de greffage relativement bon (c'est-à-dire une formation moindre de molécules polymères non fixées), en l'absence de gel et un mode pratique de préparation et d'isolement  
10 du polymère greffé de façon efficace et moins coûteuse.

Des mélanges de deux ou plusieurs polymères ont souvent été préparés, par exemple pour tenter de combiner des propriétés souhaitables des polymères individuels dans le mélange, pour assurer des propriétés particulières au mélange ou pour produire des  
15 polymères moins coûteux par incorporation de polymères moins coûteux ou de déchets de polymères. Des polymères compatibles tendent à former des mélanges qui contiennent de petits domaines des polymères individuels ; dans le cas des polymères "miscibles", cela se produit à l'échelle moléculaire et établit des propriétés que l'on considère  
20 généralement caractéristiques d'un polymère unique. Elles peuvent comprendre la présence d'une température unique de transition vitreuse et la clarté optique. Ces mélanges sont souvent appelés "alliages". Les polymères compatibles, qui ne sont pas strictement miscibles, comme décrit ci-dessus, tendent néanmoins à former des  
25 mélanges dont les propriétés sont voisines de celles des mélanges miscibles. Des propriétés, telles que la résistance à la traction, qui reposent sur l'adhérence mutuelle des domaines, tendent à ne pas être dégradées lorsqu'on mélange des polymères compatibles.

Malheureusement, beaucoup de polymères sont faiblement  
30 mutuellement compatibles. Une compatibilité faible peut ne pas être nécessairement prévue de façon précise pour une combinaison donnée de polymères, mais, en général, on peut la prévoir lorsqu'on mélange des polymères non polaires avec des polymères plus polaires. Une compatibilité faible dans un mélange est évidente pour le  
35 spécialiste et se manifeste souvent par une résistance à la traction

ou d'autres propriétés physiques médiocres, en particulier relativement aux polymères constitutifs du mélange. La compatibilité faible peut également apparaître à l'examen microscopique, sous forme de gros domaines de mauvaise adhérence faits d'un ou plusieurs composants polymères dans une matrice d'un autre composant polymère du mélange. On peut observer plusieurs températures de transition vitreuse, et un mélange de polymères, par ailleurs transparents, peut être opaque, car les domaines sont suffisamment gros pour disperser la lumière visible.

Beaucoup de recherches ont visé à permettre d'accroître la compatibilité des polymères faiblement compatibles lorsqu'on les mélange. Les voies d'abord qui ont été utilisées comprennent l'addition, au mélange, de polymères qui présentent une compatibilité avec les autres polymères mutuellement incompatibles ; ces polymères ajoutés agissent comme un pont ou une interface entre les composants incompatibles et réduisent souvent la taille des domaines. Du polyéthylène chloré a été utilisé comme tel polymère additif, en particulier dans des mélanges de polyoléfines avec d'autres polymères faiblement compatibles.

Les polymères greffés, tels que ceux constitués d'un polymère A sur un polymère B, les polymères A et B étant incompatibles, sont connus pour faciliter le mélange des polymères A et B. Ces polymères greffés peuvent également être utiles pour favoriser le mélange d'autres polymères incompatibles C et D, A et C étant compatibles et B et D étant compatibles.

Il est difficile de prévoir dans la science des polymères dans quelle mesure un tel polymère greffé est efficace pour améliorer les propriétés souhaitables du mélange, par rapport à celles du mélange incompatible seul. Par conséquent, les spécialistes ont du traiter chaque combinaison de polymère greffé et d'autres polymères constitutifs d'un mélange donné comme un cas particulier et déterminer expérimentalement si une amélioration de propriétés, telles que la résistance à la traction, peut ou non être obtenue par addition d'un polymère greffé spécifique à un mélange spécifique.

L'US-A-4 094 927 décrit des copolymères de méthacrylates d'alcoyles supérieurs avec de l'acide (méth)acrylique comme additifs accroissant la fermeté à l'état fondu, stabilisants des mousses et aides de transformation pour le polypropylène. Cependant, ces polymères ne sont pas totalement compatibles avec le polypropylène et l'additif tend à déposer et à encrasser l'appareillage au cours d'opérations telles que le calandrage de masses fondues.

L'US-A-4 409 345 décrit une polyoléfine modifiée avec un ester carboxylique insaturé polymérisable pour permettre une amélioration de la transformation de mélanges de polypropylène, de polyéthylène haute densité et de fibres végétales finement divisées. Le brevet semble uniquement démontrer le renforcement par les fibres qui sont liées à la polyoléfine par le copolymère greffé. Tous les exemples sont limités à des "greffes" d'anhydride maléique ou d'acide acrylique, où la matière greffée a un poids moléculaire correspondant à un petit nombre de motifs monomères.

Le brevet d'Afrique du Sud 826 440 décrit une "viscosité à l'état fondu améliorée" (viscosité à l'état fondu supérieure dans des conditions de faible cisaillement, avec conservation du comportement rhéologique à faible viscosité à l'état fondu à cisaillement élevé du polypropylène non modifié) et des caractéristiques de thermoformage améliorées pour des mélanges de polypropylène avec des polymères de propylène modifiés avec certains sels d'acides.

L'US-A-4 370 450 décrit une modification du polypropylène avec des monomères vinyliques polaires par polymérisation en suspension aqueuse contenant un agent gonflant, à des températures supérieures à 85°C, avec un amorceur de chaîne radicalaire ayant une demi-vie d'au moins 2 heures dans la gamme des températures de 80 à 135°C. Le brevet ne décrit pas de greffage direct en solution et indique comme rendements "uniquement des degrés de greffage relativement faibles". Des hydrocarbures sont mentionnés comme exemples d'agents gonflants.

L'US-A-4 161 452 décrit uniquement des greffes d'acides ou d'anhydrides carboxyliques insaturés et d'esters d'acide

(méth)acrylique, sur des copolymères d'éthylène/propylène en solution, en présence d'un amorceur radicalaire capable d'éliminer de l'hydrogène à des températures entre 60 et 220°C. Un polymère soluble dans l'huile est nécessaire.

5 L'US-A-4 595 726 décrit des polymères greffés de méthacrylates d'alcoyles en  $C_2-C_6$  sur du polypropylène, via une polymérisation en phase vapeur en l'absence de solvant, dans laquelle le poids moléculaire du greffon et le nombre des chaînes greffées sont ajustés pour fournir la longueur et le nombre désirés  
10 (bien que non définis) des chaînes pour l'utilisation dans des applications comme adhésifs entre du polypropylène et des substrats plus polaires. Le brevet indique que des produits greffés semblables peuvent être préparés à partir de méthacrylate de méthyle, mais qu'ils ne présentent pas les propriétés adhésives désirées. Le  
15 brevet nécessite une polymérisation au-dessous du point de ramollissement du polypropylène, qui n'est pas défini dans ce brevet et que l'on sait être abaissé par la présence de monomères, pour laquelle aucune température supérieure à 140°C n'est illustrée par un exemple, et en l'absence de solvant. Il n'y a ni indication ni  
20 suggestion du greffage par covalence d'une chaîne de poids moléculaire relativement élevé à la polyoléfine. De plus, le flux de radicaux produits semble être trop important pour former une chaîne de poids moléculaire élevé, par exemple supérieur à 20 000.

L'US-A-4 692 992 décrit le greffage à des températures entre  
25 60 et 160°C avec maintien du polymère oléfinique dissous dans un solvant, qui est un mélange d'un hydrocarbure et d'un solvant cétonique, le polymère greffé précipitant par refroidissement du mélange réactionnel au-dessous de 40°C. Les conditions de réaction, pour obtenir un poids moléculaire élevé, ou l'avantage d'effectuer  
30 la réaction en présence uniquement d'un solvant à faible activité de transfert de chaîne, ne sont pas mentionnés.

L'US-A-3 862 265 ne décrit que la fusion de polyoléfines dans une extrudeuse, suivie du greffage d'acides insaturés pour obtenir une "rhéologie améliorée", comme défini dans le brevet  
35 d'Afrique du Sud 826 440 précité.

L'US-A-3 886 227 décrit (mais ne présente pas d'exemples concernant les esters) le greffage d'acides et d'esters insaturés pour former une matière utile comme agent de modification du polypropylène. Le greffage est effectué dans une extrudeuse et on  
5 indique également que le poids moléculaire de la chaîne principale de polypropylène est réduit par dégradation lors de l'opération de greffage effectuée à une température supérieure à 200°C. On décrit le mélange avec du polypropylène et la modification qui en résulte, telle qu'une nucléation, l'absence de gauchissement lors du moulage  
10 et similaires. Bien qu'une amélioration de la température de distorsion à chaud soit notée, l'amélioration des performances rhéologiques, aux températures requises pour le thermoformage et similaires, n'est pas indiquée.

La publication préliminaire de brevet japonais 59-164347  
15 décrit des produits de greffage d'acides insaturés ou de leurs dérivés (y compris les esters) à de faibles taux de greffons (10-5 à 8-10 équivalents-grammes par gramme de polyoléfine), des mélanges des produits de greffage avec des polyoléfines et leur utilisation pour modifier la tension superficielle à l'état fondu d'une  
20 polyoléfine, sans influencer sur la viscosité à cisaillement élevé, ce qui rend les mélanges utiles par exemple pour le moulage par soufflage de bouteilles.

Kallitis et coll., Eur. Polymer J., 27, 117 (1987) décrivent des polymères d'éthylène-propylène comme agents de nucléation pour  
25 le polybutylène. Ils ne décrivent ni ne suggèrent l'utilité des produits greffés faits de polypropylène/méthacrylates de l'invention.

Reike et Moore, dans l'US-A-2 987 501, décrivent des greffes de polymères de monomères vinyliques du polyéthylène ou du  
30 polypropylène par oxydation de la polyoléfine avec de l'acide nitrique fumant ou du tétr oxyde d'azote, puis chauffage de la polyoléfine activée avec le monomère vinylique. La référence cite en exemple le greffage de méthacrylate de méthyle sur du polyéthylène et du polypropylène.

35 La publication préliminaire de brevet japonais 223250/87



décrit comment rendre compatibles une polyoléfine et un polyamide en utilisant le produit de la réaction d'un acide carboxylique insaturé, ou d'un de ses dérivés, greffé sur un mélange de polyoléfine et de polyamide, c'est-à-dire la formation du produit de réaction en présence d'un mélange de deux ou plusieurs polymères. La quantité de l'acide ou du dérivé, que l'on fait réagir avec les polymères tronc, est inférieure à 10 % et les seuls exemples présentés, qui utilisent des acides insaturés qui ne s'homopolymérisent pas, montrent clairement que les fragments, qui sont fixés ou greffés, ont un bas poids moléculaire. On indique les conditions de réaction qui comprennent des taux relativement faibles d'acide insaturé et des taux relativement élevés de peroxyde, qui ne permettraient pas d'obtenir les poids moléculaires des chaînes greffées indiqués ci-après dans l'invention. Un modificateur particulier, décrit à titre de référence, formé par réaction de deux acides non polymérisables avec un mélange de quatre polymères troncs, assure la compatibilité du polyamide et de la polyoléfine. Cependant, les valeurs comparatives suggèrent qu'une réaction des acides sur le polypropylène seul ne permet pas d'assurer de façon efficace la compatibilité des deux résines et indiquent que les polymères greffés à faible taux d'acides insaturés de bas poids moléculaire ou de leurs dérivés ne sont pas efficaces pour assurer la compatibilité des polyamides avec les polyoléfines.

La demande préliminaire de brevet japonais 86040/87 concernant des adhésifs polymères décrit un adhésif constitué d'un polymère oléfinique modifié avec un groupe carboxylique ou anhydride carboxylique que l'on a de plus fait réagir avec une polyoléfine ayant une fonction alcool et également avec un halogénure d'acide aromatique.

Boutevin et coll., dans Angewandte Makromolekular Chemie, Vol. 162, page 175 (1988) décrivent la préparation d'un polymère greffé de poly(méthacrylate de méthyle) sur un polypropylène tronc par ozonolyse d'un polyéthylène basse densité, suivie du chauffage du polyéthylène activé en présence de méthacrylate de méthyle. Ils décrivent des produits de greffage de méthacrylate de méthyle ayant

une moyenne numérique du poids moléculaire atteignant 21 400, et l'utilisation de tels produits de greffage comme émulsifiants polymères ou agents de compatibilité pour des mélanges de polyéthylène basse densité et de poly(chlorure de vinyle). Ils indiquent que le mélange rendu compatible présente un accroissement net de la contrainte nécessaire pour le rompre et une diminution de la taille des domaines du mélange. Ils indiquent également une dégradation appréciable du poids moléculaire du polyéthylène lorsqu'il est ozonisé avant le greffage. Cette référence ne traite pas des poids moléculaires plus élevés et ne fournit aucune indication selon laquelle le polymère greffé pourrait être utile pour réduire le fléchissement d'un polymère à matrice de polyoléfine ou pour conférer, d'autre façon, des propriétés rhéologiques souhaitables à un polymère.

Donc, l'art a décrit comment préparer des produits de greffage d'homo et de copolymères de méthacrylate de méthyle sur des substrats de polyoléfine, mais non l'obtention d'un produit de greffage ayant la composition indiquée ici. L'art ignore les avantages du procédé de polymérisation décrit ici pour assurer une production rapide et efficace de nouveaux produits de greffage de poids moléculaire élevé sans gel, avec un isolement facile du produit. L'art indique que certains produits de greffage peuvent être mélangés avec des polyoléfines, mais n'a pas reconnu l'utilité inattendue des nouveaux polymères greffés de l'invention, ayant des effets positifs à la fois sur les propriétés à l'état fondu sous faible cisaillement et à l'état solide, en particulier avec peu ou pas d'effet sur les performances à fort cisaillement. L'art n'a pas non plus reconnu ni établi que des effets positifs sur la résistance au fléchissement peuvent être conférés par les polymères greffés de l'invention.

Un but de l'invention est de fournir un procédé amélioré pour la fabrication de nouveaux polymères greffés d'esters méthacryliques sur des substrats polyoléfiniques. Un autre but est de fournir des copolymères greffés d'au moins une chaîne de méthacrylate polymère ayant un poids moléculaire relativement élevé,

c'est-à-dire d'au moins 20 000, sur un substrat constitué d'homo ou copolymère polyoléfinique. Un autre but est de fournir de tels copolymères greffés servant d'agents de compatibilité pour des mélanges de polymères qui sont sinon faiblement compatibles. Un but  
5 est également de fournir des mélanges du copolymère greffé avec une matrice polyoléfinique qui présentent des performances physiques améliorées à l'état fondu, lors du refroidissement et à l'état solide.

Les buts et avantages précités peuvent être atteints par greffage sur un tronc de polyoléfine non polaire d'au moins une  
10 chaîne, qui est un polymère, ayant de préférence une moyenne pondérale du poids moléculaire supérieure à environ 20 000, présente dans un rapport pondéral avec la polyoléfine d'environ 1/9 à 4/1. Le polymère greffé dérive d'au moins environ 80 % d'ester méthacrylique  
15 monomère de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ , dans laquelle R peut être un alcoyle (y compris un cycloalcoyle) ou un aryle, qui tous deux peuvent être substitués ou non substitués, et facultativement moins de 20 %, relativement au poids total des monomères, d'un monomère styrenique ou d'un autre monomère acrylique copolymérisable avec  
20 l'ester méthacrylique. Pour cela, on peut ajouter le méthacrylate monomère à une solution de la polyoléfine avec un amorceur, qui établit une concentration de radicaux ou un "flux" de radicaux de valeur constante et faible à la température de la solution. Ces radicaux amorcent la polymérisation du monomère avec la formation  
25 d'une liaison covalente avec le tronc.

Le produit copolymère obtenu, que l'on appelle ci-après un "concentré", peut être mélangé avec une polyoléfine, soit en raison de son mode de préparation, soit après sa préparation. On peut l'extruder en une forme désirée, soit directement, soit après  
30 granulation. Dans les deux cas, le produit mélangé obtenu présente une combinaison intéressante de module de traction, de résistance au fléchissement et de caractéristiques de viscosité à l'état fondu par rapport aux polymères semblables non greffés, c'est-à-dire les polyoléfines auxquelles une ou plusieurs chaînes de haut poids  
35 moléculaire ne sont pas liées par covalence.

Le concentré peut être également mélangé avec des polymères autres que des polyoléfines, en particulier avec des mélanges de deux ou plusieurs polymères qui sont faiblement compatibles entre eux et qui peuvent ou non comprendre des polyoléfines, pour  
5 améliorer la compatibilité du mélange résultant.

L'invention concerne également des procédés pour préparer les polymères greffés de l'invention. En résumé, le procédé selon l'invention comprend la dissolution ou le gonflement de la polyoléfine dans un solvant hydrocarboné inerte et le chauffage pour  
10 dissoudre la polyoléfine, c'est-à-dire à au moins environ 140°C. En agitant la solution, on introduit un monomère avec un amorceur qui produit un flux de radicaux constant et faible, à la température de la solution ; les radicaux amorcent la polymérisation du monomère et la formation d'une liaison covalente entre lui et la polyoléfine  
15 tronc. On peut laisser le mélange ayant réagi se solidifier par élimination du solvant. Le produit obtenu, le concentré, est constitué de la polyoléfine avec la chaîne qui lui est greffée, du polymère n'ayant pas réagi, c'est-à-dire de la polyoléfine sans la chaîne, et de l'ester méthacrylique polymère non greffé. Il peut  
20 être granulé, mélangé avec une autre polyoléfine et extrudé à la forme désirée. Sinon, le mélange réactionnel peut être extrudé directement dans une extrudeuse de dévolatilisation pour volatiliser le solvant et le monomère résiduel, puis mélangé avec une polyoléfine et extrudé pour former un article sous forme de  
25 feuilles, de tubes et similaires.

L'invention va maintenant être décrite de façon détaillée.

Ci-après LDPE est un polyéthylène basse densité généralement ramifié ayant une masse volumique d'environ 0,91 à environ 0,94 g/cm<sup>3</sup> ; HDPE est un polyéthylène haute densité ayant une masse  
30 volumique supérieure à environ 0,95 g/cm<sup>3</sup> ; LLPDE est un polyéthylène linéaire basse densité ayant une masse volumique d'environ 0,91 à 0,95 g/cm<sup>3</sup> ; EPDM comprend les caoutchoucs terpolymères d'éthylène, de propylène et d'un diène monomère non conjugué, tel que le 1,4-hexadiène ou l'éthylidènenorbornène.

35 Le terme "substrat polaire" ou polymère "non polaire", tel

qu'on l'utilise ici, est difficile à définir quantitativement. On qualifie de "non polaires" les polymères qui sont principalement formés de motifs monomères de mono- ou de di-oléfines. Le terme "polaire", tel qu'on l'entend généralement dans l'art des polymères, s'applique aux monomères ou polymères qui contiennent une fonction oxygénée, azotée ou soufrée. Donc, le méthacrylate de méthyle, l'acrylonitrile et la vinylphénylsulfone sont des monomères "polaires", tandis que le polypropylène est un polymère "non polaire".

Les polymères à modifier dans l'opération de greffage comprennent les polymères et copolymères d'oléfines non polaires. Ils comprennent le polypropylène, le polyéthylène (HDPE, LDPE et LLDPE), le polybutylène, les copolymères d'éthylène-propylène dans tous les rapports de l'éthylène et du propylène, les terpolymères EPDM dans tous les rapports de l'éthylène et du propylène avec des teneurs en diène monomère allant jusqu'à 10 %, le poly(1-butène), le polyméthylpentène, les copolymères d'éthylène-acétate de vinyle avec des teneurs en acétate de vinyle pouvant atteindre 25 %, les copolymères d'éthylène-acrylate de méthyle, les copolymères d'éthylène-méthacrylate de méthyle et les copolymères d'éthylène-acrylate d'éthyle. Ils comprennent également les mélanges de ces polymères dans tous les rapports.

Les copolymères greffés utilisables comprennent ceux ayant des rapports pondéraux polyoléfine/polymère ou copolymère acrylique qui varient de 20/80 à 80/20.

Le poids moléculaire du polymère d'oléfine, qui forme le tronc du copolymère greffé, doit être suffisamment élevé pour assurer une quantité importante de polymère non polaire après greffage, mais suffisamment faible pour que la majeure partie du copolymère greffé ait une chaîne de polymère acrylique greffée à chaque chaîne de polyoléfine tronc. On préfère particulièrement une polyoléfine tronc ayant un poids moléculaire ( $M_w$ ) d'environ 200 000 à 800 000, mais on peut utiliser, avec un certain effet bénéfique, des polyoléfines ayant un poids moléculaire d'environ 50 000 à 200 000. En général, un copolymère greffé assure une plus grande

amélioration de la rhéologie à l'état fondu à une polyoléfine de poids moléculaire élevé. C'est particulièrement vrai lorsque la polyoléfine tronc du copolymère greffé a un poids moléculaire relativement faible.

5 Il est bien connu que l'indice de fluidité (IF) présente une bonne corrélation avec la moyenne pondérale du poids moléculaire. La gamme préférée des indices de fluidité, pour les polyoléfines troncs utilisées dans la préparation des polymères greffés de l'invention, est d'environ 20 à environ 0,6 g/10 min, comme mesuré selon l'ASTM  
10 Standard Method D-1238.

Le monomère préféré est le méthacrylate de méthyle. On peut utiliser jusqu'à 100 % de celui-ci ou d'autres méthacrylates d'alcoyles en  $C_2-C_4$ . On peut utiliser jusqu'à 20 % en poids de méthacrylates d'alcoyles supérieurs tels que dodécyle et similaires,  
15 d'aryles tels que phényle et similaires, d'alkaryles tels que benzyle et similaires, et/ou de cycloalcoyles tels que cyclohexyle et similaires.

Des monomères des chaînes particulièrement utiles appartiennent à quatre catégories :

- 20 (a) les méthacrylates d'alcoyles en  $C_1-C_4$  ;  
(b) i les méthacrylates d'alcoyles en  $C_5-C_{20}$  ;  
ii les méthacrylates d'alcoyles en  $C_2-C_{20}$  O- ou S-substitués ;  
iii les méthacrylates d'aryles en  $C_6-C_{10}$   
25 facultativement substitués par un ou plusieurs groupes alcoyles en  $C_1-C_9$  ;  
iv les méthacrylates d'aralcoyles en  $C_7-C_{12}$  facultativement substitués sur le cycle par un ou plusieurs groupes alcoyles en  $C_1-C_9$  ;  
v les méthacrylates de cycloalcoyles en  $C_5-C_8$  ;  
30 (c) l'acide méthacrylique, le méthacrylamide, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate d'hydroxypropyle, les acrylates d'alcoxyalcoyles tels que le méthacrylate d'éthoxyéthyle et similaires, les acrylates d'alcoylthioalcoyles tels que le méthacrylate  
35

- d'éthylthioéthyle et similaires, le méthacrylamide, le méthacrylate de tert-butylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le diméthylaminopropylméthacrylamide, le méthacrylate de glycidyle, le méthacryloxypropyltriéthoxysilane, des acrylates monomères (tels que l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle et similaires), le styrène, l'acrylonitrile, l'acrylamide, l'acide acrylique, l'acide acryloxypropionique, la vinylpyridine et la N-vinylpyrrolidone.
- 5
- (d) l'acide maléique ou son anhydride, l'acide itaconique ou son anhydride.
- 10

Selon son aspect préféré le plus général, le polymère de chaîne dans le produit de greffage de l'invention peut comprendre au moins 80 % en poids de monomères des catégories (a) plus (b) et moins de 20 % d'autres monomères acryliques ou styréniques, tels qu'un monomère des catégories (c) ou (d), plus préférentiellement la quantité de monomère de la catégorie (b) ne dépasse pas 20 % en poids du total de (a) plus (b). Cependant, le polymère de chaîne, que l'on préfère tout particulièrement, comprend au moins 80 % en poids de monomère de la catégorie (a) et moins de 20 % en poids de monomères des catégories (b) plus (c) plus (d).

15

20

Encore plus préférentiellement, la quantité maximale de monomères de la catégorie (c) est de 10 % en poids. Tout préférentiellement, le polymère de chaîne comprend les motifs de monomères de la catégorie (a), en particulier de méthacrylate de méthyle.

25

Toutes les options ci-dessus sont soumises à la réserve que la quantité maximale de monomères de la catégorie (d) soit de 5 % du poids des monomères totaux.

Il est important que le transfert de chaîne, des chaînes qui se polymérisent à leur propre polymère, soit minime relativement au transfert avec les chaînes de polyoléfine pour la production efficace d'un polymère greffé homogène non gélifié avec un bon rendement.

30

Le poids moléculaire du greffon acrylique, exprimé par la

35

moyenne pondérale du poids moléculaire du polymère acrylique non greffé copréparé, peut de préférence être de 20 000 à 200 000. On préfère plus particulièrement la gamme de 30 000 à 150 000.

L'opération de polymérisation avec greffage du monomère conduit à la production de matières non greffée et greffée. La quantité de matière greffée est dans la gamme de 5 % à 50 % du polymère ou copolymère acrylique total produit. Le copolymère greffé est préparé selon un procédé qui polymérise le monomère en présence de la polyoléfine non polaire. L'opération est effectuée dans un solvant qui fait gonfler ou dissout le polymère non polaire. Egalement, le solvant n'a que peu ou pas de capacité de transfert de chaîne. Des exemples en comprennent les hydrocarbures aliphatiques non ramifiés et ramifiés, le chlorobenzène, le benzène, le tert-butylbenzène, l'anisole, le cyclohexane, les naphthalènes et l'éther dibutylque. De préférence, le solvant est facile à chasser par extrusion avec dévolatilisation et il a donc un point d'ébullition inférieur à 200°C, de préférence inférieur à environ 150°C. Pour éviter une pression excessive, on préfère également un point d'ébullition supérieur à environ 100°C.

La teneur finale en matières sèches (comprenant la polyoléfine et le polymère acrylique) dépend de la viscosité et de la capacité à assurer un bon mélange. Les limites pratiques sont de 20 % à 70 %, mais la teneur en matières sèches, pour des raisons d'économie, peut avoir la valeur la plus élevée compatible avec un bon mélange. De préférence, la teneur en matières sèches se situe dans la gamme d'environ 35 % à environ 60 %.

On préfère une addition graduelle ou en charges multiples du monomère. Facultativement, il n'est pas nécessaire que la charge de monomère soit constamment la même, par exemple les derniers 0 à 20 % peuvent contenir tout le monomère utilisé en quantité mineure pour concentrer ce monomère dans une portion du polymère.

La température, pendant la polymérisation, peut être dans la gamme de 110 à 200°C, mais la gamme préférée est de 130 à 175°C. On préfère particulièrement 145 à 160°C. La pression peut être égale ou supérieure à la pression atmosphérique et atteindre au besoin



2 100 kPa ou toute pression nécessaire pour maintenir le mélange réactionnel en phase liquide à la température de polymérisation.

La concentration du monomère n'ayant pas réagi doit être maintenue à une valeur faible pendant la réaction. On l'ajuste par  
5 équilibrage du flux de radicaux et des conditions d'alimentation en monomère.

Pour la polymérisation, on utilise des amorceurs radicalaires thermiques solubles dans l'huile. Ceux qui conviennent dans ce procédé ont une demi-vie d'une heure entre environ 60 et  
10 environ 200°C. Ceux que l'on préfère ont une demi-vie d'une heure dans la gamme de 90 à 170°C. Les amorceurs radicalaires appropriés comprennent les amorceurs de type peroxy, tels que le peroxy-pivalate de tert-butyle, le peroxyde de lauroyle, le peroxy-2-éthylhexanoate de 1,1,3,3-tétraméthylbutyle, le 2,5-diméthyl-2,5-bis(2-  
15 éthylhexanoylperoxy)hexane, le peroxyde d'acétyl, le peroxyde de l'acide succinique, le peroctoate de tert-butyle, le peroxyde de benzyle, le peroxyisobutyrate de tert-butyle, l'ester mono-tert-butylique de l'acide peroxy-maléique, le peroxyde de 1-hydroxy-1-hydroperoxydicyclohexyle, le 1,1-bis(tert-butylperoxy)-3,3,5-tri-  
20 méthylcyclohexane, le peroxycrotonate de tert-butyle, le 2,2-bis(tert-butylperoxybutane), le carbonate de tert-butylperoxy-isopropyle, le 2,5-diméthyl-2,5-bis(benzoylperoxy)hexane, le peracétate de tert-butyle, le peroxyde de méthyléthylcétone, le diperoxyphthalate de di-tert-butyle, le perbenzoate de tert-butyle,  
25 le peroxyde de dicumyle, le 2,5-diméthyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane, le peroxyde de 2,4-pentanedione, le peroxyde de di-tert-butyle, le 2,5-diméthyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexyne-3, l'hydroperoxyde de 1,1,3,3-tétraméthylbutyle, l'hydroperoxyde de cumène, le 2,5-diméthyl-2,5-di(hydroperoxy)hexane, l'hydroperoxyde  
30 de tert-butyle, le peroxyde de tert-butylcumyle, l'hydroperoxyde de p-menthane et l'azo-bis-isobutyronitrile.

On introduit l'amorceur avec le monomère pendant la polymérisation de façon à maintenir un flux de radicaux assez constant pendant la majeure partie de la polymérisation. Cela permet  
35 d'assurer le poids moléculaire élevé convenable, un rendement de

greffage élevé, la distribution désirée du poids moléculaire et l'absence de gel.

Le flux de radicaux peut être défini comme le débit calculé de formation des radicaux libres exprimé en équivalents de radicaux par litre par minute. Bien qu'impossible à mesurer expérimentalement, on peut le calculer à partir de la vitesse connue de décomposition de l'amorceur radicalaire présent à un moment quelconque et de sa concentration instantanée. Les vitesses de décomposition des amorceurs sont déterminées à partir de la littérature publiée et la concentration est soit une constante connue, comme c'est le cas dans l'alimentation continue en amorceur, soit peut être calculée (pour une charge unique d'amorceur) à partir de la constante de vitesse de décomposition connue et du temps écoulé depuis l'introduction de la charge.

On obtient de bons résultats lorsqu'on maintient un flux uniforme de radicaux, et le flux de radicaux calculé est dans la gamme de 0,00001 à 0,0005 équivalent de radicaux par litre par minute. La gamme préférée est de 0,00002 à 0,0002 équivalent de radicaux par litre par minute. Le flux de radicaux dépend de l'amorceur particulier utilisé, de sa concentration et de sa vitesse de décomposition et de la température de réaction choisie. On pourra trouver la vitesse de décomposition dans des tableaux figurant par exemple dans "The Polymer Handbook", 2ème édition, éd. Brandrup and Immergut, Wiley and Sons, New York (1975) si elle n'est pas fournie par le fabricant. Même si la constante de vitesse exacte à la température donnée est inconnue, les énergies d'activation sont souvent indiquées, ce qui permet de calculer la vitesse. Le flux de radicaux est :

$$\text{Flux de radicaux} = 2(k_d)(60)(I)$$

où  $k_d$  est la constante de vitesse de décomposition de l'amorceur particulier exprimée en  $s^{-1}$  et  $I$  est la concentration d'amorceur en mol/l. Dans une réaction discontinue,  $I$  diminue régulièrement à partir de  $I_0$ , la charge initiale, et le flux de radicaux n'est pas constant. Lorsque l'amorceur est introduit en continu, il faut effectuer un calcul pour déterminer la concentration instantanée de

l'amorceur, mais la valeur est bien plus constante que lors d'une réaction discontinue, en particulier avec un ajustement soigneux de l'alimentation en amorceur.

5 Le procédé peut être réalisé de façon semi-continue ou continue. Le monomère, le solvant et l'amorceur peuvent être ajoutés d'une façon semblable à celle décrite ci-dessus. Le polymère peut être dissous séparément dans le solvant et ajouté à un débit essentiellement équivalent à celui de l'évacuation du produit, ou le polymère peut être fondu et ajouté sous forme d'un solide à la  
10 réaction à l'aide d'une extrudeuse.

Après la polymérisation, on peut utiliser un temps de retenue. On dévolatilise ensuite le mélange pour chasser le solvant et tout monomère n'ayant pas réagi. Les appareils de dévolatilisation appropriés comprennent une extrudeuse de  
15 dévolatilisation, un évaporateur rotatif de film ou tout autre dispositif pratique de concentration connu dans l'art. Le mélange de la réaction de polymérisation peut être conduit à l'appareil de dévolatilisation de façon discontinue ou continue.

Avant, pendant ou après le stade de dévolatilisation, on  
20 peut mélanger, à la solution/suspension de copolymère greffé, les additifs appropriés dont on désire la présence dans le copolymère greffé isolé. Si ces additifs n'influent pas sur la réaction de greffage, on peut les ajouter avant, pendant ou après l'opération de polymérisation. Ces additifs peuvent également être ajoutés alors  
25 que le copolymère greffé est mélangé au polymère constituant la matrice. De tels additifs peuvent comprendre des stabilisants vis-à-vis de la lumière ou de la chaleur, tels que les benzotriazoles, des amines empêchées, des polysulfures d'alcoyles, tels que les disulfures de dialcoyles et similaires, des lubrifiants  
30 ou des plastifiants ; des ignifuges et similaires. On préfère ajouter un disulfure, tel que le disulfure de di-n-dodécyle ou le disulfure de di-tert-dodécyle et similaires, à des concentrations entre environ 0,001 % et environ 0,05 % en poids, relativement au poids du copolymère greffé et du polymère constituant la matrice,  
35 pour stabiliser la portion acrylique du copolymère greffé contre la

dégradation thermique pendant la transformation à l'état fondu avec mélange dans la matrice ou mélange et extrusion.

Une seconde catégorie de stabilisants est constituée par les tris(polyalcoylhydroxybenzyl)-s-triazinetriones. On préfère la  
5 tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-diméthylbenzyl)-s-triazine-  
(1H,3H,5H)-trione à des taux d'environ 0,001 à environ 0,1 % en poids relativement au poids total du polymère.

Une stabilité peut également être conférée à la portion acrylique du copolymère greffé par incorporation d'un (méth)acrylate  
10 d'alcoylthioalcoyle, de préférence le méthacrylate d'éthylthio-  
éthyle, avec le ou les monomères acryliques pendant la polymérisation avec greffage.

Le produit est ensuite isolé par façonnage en joncs, refroidissement, découpage, séchage et ensachage ou d'autres  
15 techniques connues de récolte.

La polyoléfine et le concentré de copolymère greffé peuvent être mélangés par mélange des matières premières sèches et  
extrusion, soit directement pour former une pellicule, une feuille  
ou similaires, soit par récolte du mélange et nouvelle  
20 transformation en l'article désiré, soit par addition de la polyoléfine au cours de la dévolatilisation.

Les polyoléfines sont souvent produites avec un ou plusieurs stabilisants pour éviter la dégradation de l'aspect ou des  
propriétés physiques du polymère pendant la transformation et/ou  
25 l'utilisation finale. Ces stabilisants peuvent comprendre des sels  
métalliques, tels que les stéarates métalliques, qui agissent comme  
des accepteurs d'acides, des phénols empêchés qui agissent comme des antioxydants, et des esters ou dérivés organiques soufrés ajoutés  
comme stabilisants thermiques. Des exemples de tels additifs, qui  
30 sont généralement des spécialités des fabricants, sont des stéarates  
métalliques, des composés 2,6-diméthylphénoliques et des  
thiodiesters d'alcools à chaîne longue. Les polyoléfines peuvent  
contenir également des photostabilisants, tels que des amines  
empêchées, des benzotriazoles et similaires. Toutes les polyoléfines  
35 utilisées dans les présents exemples sont censées contenir de

petites quantités de ces stabilisants constituant des spécialités.

Pour définir la composition mélangée préférée, on peut indiquer qu'au moins environ 0,2 % de la composition totale (polyoléfine plus copolymère greffé) doit être constitué du polymère ou copolymère greffé de l'invention. La quantité maximale préférée est d'environ 10 % de polymère greffé, au plus environ 5 % de polymère greffé étant particulièrement préférés pour optimiser le coût et la plupart des propriétés du mélange.

Facultativement, le mélange de concentré de polyoléfine peut de plus être modifié par introduction de charges minérales ou organiques, de fibres, de modificateurs de la résistance au choc, de colorants, de stabilisants, d'ignifuges et/ou d'agents gonflants.

Les agents gonflants peuvent être des gaz, tels que l'azote ou le dioxyde de carbone, que l'on mélange avec la masse fondue de polymère dans l'extrudeuse et qu'on laisse s'expanser lors de l'extrusion. Le plus souvent les agents gonflants sont des solides qui libèrent des gaz, généralement l'azote, à une température déterminée de la masse fondue et que l'on mélange à la masse fondue ou mélange sous forme d'un prémélange dispersé dans une matrice polymère. Les températures de la masse fondue des polyoléfines sont typiquement dans la gamme d'environ 200 à environ 230°C, bien que d'autres températures puissent être utilisées selon l'agent gonflant particulier. Les agents gonflants solides comprennent des composés azoïques, tels que les azodicarbonamides, les azo-isobutyronitriles, les composés hydroazoïques ou les composés contenant le groupe nitroso.

Le mélange du copolymère greffé et d'une polyoléfine est utile dans le thermoformage, la formation de pellicule (en particulier par gonflage et extrusion), le moulage par gonflage, le filage de fibres, la teinture acide et basique, l'expansion, l'extrusion (feuille, tube et profilé), la coextrusion (pellicules, feuilles, préformes et paraisons multicouches, avec ou sans emploi de couches de liaison), les adhésifs fusibles, le calandrage et le revêtement par extrusion (pour la préparation de structures de type polymère/tissu, de tapis, de feuilles et d'autres structures

multicouches). Ces copolymères greffés, en particulier avec de petites quantités de fonction acide copolymérisées, sont utiles en mélange avec des polyoléfines pour améliorer l'imprimabilité. Les produits greffés eux-mêmes peuvent être utilisés comme couches  
5 d'union entre des polymères incompatibles par ailleurs.

Dans l'extrusion, le copolymère greffé est utile, en particulier avec le LLDPE, pour réduire la fragilité de fusion sans aucun effet sur l'indice de fluidité. Contrairement aux additifs de l'US-A-4 094 297, les présents additifs ne se déposent pas lorsque  
10 la polyoléfine modifiée est extrudée pendant des périodes prolongées.

Lorsque du polypropylène est modifié avec les copolymères greffés de la présente invention, on peut l'utiliser dans la fabrication de nombreux objets utiles, tels que des bouteilles  
15 formées par extrudo-soufflage ou injection-soufflage, pour l'emballage de produits alimentaires, de solutions aqueuses, telles que des aliments intraveineux, ou d'articles conditionnés à chaud, tels que le ketchup, ou d'articles extrudés profilés, tels que des agrafes, des racles, des chambranles de portes et de fenêtres et  
20 similaires. Les articles expansés peuvent être utilisés pour remplacer le bois dans les articles moulés, comme matériaux d'emballage, comme matériaux d'isolation ou d'insonorisation, comme récipients alimentaires et dans d'autres utilisations des articles rigides. Les pellicules peuvent être utilisées dans de nombreuses  
25 applications de protection ou d'emballage, par exemple pour l'emballage des aliments, l'emballage sous blister d'articles de consommation et similaires.

Les copolymères greffés de l'invention sont utiles dans la préparation de fibres de polyoléfine, en particulier de fibres de  
30 polypropylène ; ils sont particulièrement utiles lorsque le copolymère greffé est formé à partir d'un tronc de polypropylène. Le polypropylène est relativement facile à transformer en fibres ayant une résistance mécanique et une ténacité élevées.

Des fibres de polypropylène présentent certaines  
35 insuffisances comme une difficulté de teinture et une mauvaise

stabilité dimensionnelle à long terme. Des produits greffés, contenant des sites fonctionnels capables d'accepter les colorants, peuvent être préparés selon le procédé de l'invention par incorporation de faibles teneurs de monomères acceptant les colorants, tels que l'acide méthacrylique, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, la N-vinylpyridine et similaires. L'amélioration de la résistance au fléchissement, observée avec les présents polymères greffés dans une matrice de polypropylène, devrait correspondre à des améliorations de la résistance au fluage de la fibre.

Le polypropylène peut être façonné en fibres par fibrillation d'un ruban dérivant d'une pellicule extrudée, pour former des fibres grossières de titre élevé, par extrusion de monofilaments en fibres de titre élevé avec une section transversale de taille contrôlée ou par extrusion de filaments multiples à travers une filière pour former des faisceaux de fibres de faible titre. Dans tous les cas, les fibres peuvent être texturées et étirées. Par exemple, des faisceaux de fibres de polypropylène de faible titre peuvent être extrudés à partir d'une extrudeuse à vis unique de 25,4 mm ayant un rapport de la longueur au diamètre de la vis de 24/1, telle qu'en fournissent Killion Extruders de Cedar Grove, New Jersey et munie d'un mélangeur statique, d'une pompe-doseuse et d'une filière à orifices multiples. Avec un tel appareillage, on fait passer le polypropylène extrudé à travers un bain de refroidissement et sur une série de godets (rouleaux métalliques chauffants ou refroidissants) pour orienter le polymère ou bloquer l'orientation existante.

Les fibres de polypropylène peuvent être utilisées entre autres pour des sangles, des filets (y compris les filets de pêche), des rubans fibrillés, des cordes, des ficelles, des sacs, des bases de tapis, des rubans expansés, des capitons, des tapis, des revêtements de bassins, des toiles de tentes, des bâches de piscines, des bâches, des sangles pour meubles de jardin, des stores, des poils, des fils de suture, des filtres pour cigarettes, des non-tissés, par exemple pour sachets de thé, des draps de lits,

des bandes, des revêtements pour couches et similaires et pour les cheveux et les vêtements pour poupées et similaires.

Le copolymère greffé de l'invention peut être également utilisé pour améliorer la compatibilité de polymères dans des mélanges où ils seraient sinon peu compatibles. On incorpore le copolymère greffé à de tels mélanges, de préférence à des taux d'environ 0,2 à environ 10 %, de préférence d'environ 0,5 à environ 5 %, et plus préférablement d'environ 0,8 à environ 2,5 % pour obtenir l'amélioration désirée de la compatibilité. Des taux plus élevés du copolymère greffé peuvent être utilisés, mais, au-dessus du taux préféré, on n'obtient généralement que de faibles améliorations complémentaires de la compatibilité.

Comme précédemment indiqué, il n'est pas facile de prévoir la compatibilité. En règle générale, les polymères non polaires sont faiblement compatibles avec les polymères plus polaires, mais des mélanges peu compatibles peuvent être révélés par l'expérience parmi les mélanges polaires-polaires ou non polaires-non polaires. Des exemples des polymères non polaires sont les polymères oléfiniques, tels que le polyéthylène haute et basse densité et le polyéthylène linéaire basse densité, le polypropylène, y compris le polypropylène atactique, le poly-1-butène, le poly-isobutylène, le caoutchouc d'éthylène-propylène, un copolymère d'éthylène-acide acrylique, un caoutchouc de terpolymère d'éthylène-propylène-diène, un copolymère d'éthylène-acétate de vinyle, le poly(éthylène-propylène), les polyméthylpentènes et les ionomères, tels que les polymères de l'éthylène avec l'acide acrylique neutralisé avec un sel métallique.

Des polymères relativement plus polaires, appelés polymères polaires dans la présente description, comprennent un polymère d'acétonitrile-butadiène-styrène, les polyacétals, les polyarylates, les copolymères d'acrylique-styrène, les polymères d'acrylonitrile-styrène-acrylique, les polymères d'acrylonitrile-styrène modifiés avec un caoutchouc d'éthylène-propylène, les cellulosiques, les copolymères séquencés de polyester-polyéther, les polyesters, tels que le polybutylène téréphtalate et le polyéthylène téréphtalate, y compris les polyesters en cristaux liquides, les polyétheramides,



les polyétheréthercétones, les polyétherimides, les polyéther-sulfones, les copolymères d'éthylène-alcool vinylique, le chlorure de polyvinyle, le chlorure de polyvinyle chloré et le chlorure et le fluorure de polyvinylidène, des polymères de styrène, tels que que  
5 le polystyrène, le polystyrène choc, les copolymères de styrène-acrylonitrile, les copolymères de styrène-butadiène, les copolymères de styrène-anhydride maléique, un copolymère de styrène alcoyl-substitué utilisé avec du styrène seul ou avec les monomères additionnels indiqués pour le styrène, le poly(éther de phénylène),  
10 le poly(sulfure de phénylène), une polysulfone, un polyuréthane, des polyamides comme les nylons, tels que le nylon 6, le nylon 6.6, le nylon 6.9, le nylon 6.10, le nylon 6.12, le nylon 11, le nylon 12, les nylons amorphes, un polyamide-imide, une polycaprolactone, un polyglutarimide, un polyméthacrylate de méthyle et d'autres  
15 poly(méth)acrylates d'alcoyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>. Parmi les polymères acryliques mentionnés ci-dessus, les polymères contenant au moins 50 % en poids, et de préférence au moins 80 % en poids, de motifs d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique (regroupés collectivement sous le nom d'acide (méth)acrylique) ou leurs esters,  
20 de préférence leurs esters alcoyliques, et tout préférentiellement leurs esters alcoyliques dont le groupe alcoyle contient un à huit, et de préférence un à quatre atomes de carbone, sont particulièrement intéressants. Les motifs restants dérivent d'un ou plusieurs monomères copolymérisables avec l'acide ou l'ester (méth)acrylique  
25 par polymérisation radicalaire, de préférence de monomères vinyl-aromatiques, d'esters vinyliques ou de nitriles vinyliques et tout préférentiellement des motifs de styrène ou d'acrylonitrile.

Les combinaisons polaire/non polaire, qui sont particulièrement intéressantes pour l'établissement de la  
30 compatibilité par emploi des polymères greffés de l'invention, comprennent : (a) un polymère d'éthylène-acétate de vinyle et le poly(chlorure de vinyle) et/ou un polymère acrylique ; (b) un terpolymère d'éthylène-propylène-diène non conjugué et un polymère acrylique et/ou un polyester, en particulier le poly(éthylène  
35 téréphtalate) et/ou le poly(chlorure de vinyle) et/ou un

polycarbonate et/ou un mélange de polycarbonate/polyester ; (c) un polyéthylène haute densité et un polymère d'éthylène/alcool vinylique et/ou un polyester, en particulier un poly(éthylène téréphtalate) et/ou un poly(chlorure de vinyle) et/ou un  
5 poly(chlorure de vinylidène).

Dans les exemples qui suivent, les concentrés de polymère et les mélanges de polymères peuvent être soumis à des essais selon des techniques standard qui sont résumées ci-après.

10 Le monomère n'ayant pas réagi dans le mélange réactionnel, avant l'élimination du solvant ou après la dévolatilisation avec une extrudeuse, est déterminé selon une technique de chromatographie gazeuse.

On analyse les matières volatiles recueillies par chromatographie gazeuse sur une colonne tubulaire ouverte de silice  
15 fondue de 25 mètres à paroi revêtue de CP wax 57 CB. On utilise une comparaison des signaux principaux du solvant avec le signal du MMA pour déterminer la quantité de monomère résiduel dans le réacteur et obtenir ainsi une mesure immédiate de la conversion. On obtient une mesure plus précise de la conversion par analyse du carbone, de  
20 l'hydrogène et de l'oxygène du copolymère greffé. On utilise la teneur en carbone pour calculer la teneur en EPDM ou en polypropylène par interpolation entre la teneur en carbone de l'EPDM (85,49 %) ou du polypropylène (85,87 %) et du polymère acrylique (60,6 %).

25 On analyse les copolymères greffés par extraction par solvant pour éliminer la portion (méth)acrylique non greffée, dont on détermine ensuite le poids moléculaire selon des techniques de chromatographie par perméation de gel. On ne dispose pas de technique pour séparer le copolymère greffé d'avec la polyoléfine  
30 non greffée. Pour les concentrés, on introduit 0,8 à 1,3 g de polymère dans un tube à centrifuger avec 17 cm<sup>3</sup> de xylène. On agite le tube pendant une nuit. On place ensuite le tube dans un bain d'huile réglé à 138°C. On retire périodiquement les tubes du bain et on les agite jusqu'à ce que tout le polymère soit dissous. La  
35 dissolution complète indique l'absence de réticulation. On refroidit

les tubes ce qui précipite les substances contenant du polypropylène. On centrifuge ensuite les tubes à 15 000 tr/min pendant 2 heures et on élimine la solution de xylène en veillant à ne pas enlever de matières flottantes. On détermine le poids  
5 moléculaire du polymère acrylique extrait par le xylène par chromatographie de perméation de gel. On répète l'opération sur le culot obtenu pour extraire du (méth)acrylate additionnel. La valeur appelée % de greffage est la portion du polymère (méth)acrylique formé qui demeure avec le culot de polyoléfine après extraction  
10 répétée. On détermine la composition à partir de l'analyse du carbone de ce culot.

On mélange le concentré de polypropylène et tous les additifs dans la masse fondue avec un malaxeur électrique de 7,6 cm x 17,8 cm avec un intervalle minimal de 3,8 mm réglé à 190°C.  
15 Après fusion de la matière, on la mélange pendant encore 3 minutes. On utilise des températures plus élevées pour les matières plus visqueuses (par exemple, on traite une matière ayant un indice de fluidité de 0,5-2 à 195-210°C). La matière encore chaude est ensuite soit moulée par compression, soit découpée en petits morceaux  
20 (environ 1 à 2 cm dans chaque dimension) pour la granulation (tamis de 5 mm). Il est intéressant que les additifs de l'invention contribuent à une séparation facile d'avec les surfaces métalliques chaudes, telles que les rouleaux de malaxage, les cuves de Haake Rheocord, etc.

25 On malaxe le polyéthylène de façon semblable, si ce n'est que l'on malaxe les mélanges d'HDPE à 200°C et les mélanges de LLDPE à 170°C.

On utilise une extrudeuse Killion de 2,5 cm pour le mélange par extrusion. On utilise une vis à deux étages à 150 tr/min, les  
30 trois zones étant ajustées à 190°C. On ajuste également à la même température une filière produisant un jonc unique. On utilise un évent sous vide. On refroidit le jonc dans l'eau et on le granule. La vitesse d'extrusion est de 4,5 kg/h.

35 On effectue un mélange à l'état fondu dans un Haake Rheocord (mélangeur discontinu de masse fondue) avec des échantillons de 50 g

à 190°C ou à 210°C et à 100 tr/min dans l'air. On poursuit le mélange pendant 3 minutes après l'obtention du couple maximal. La taille des échantillons est de 50 g.

On moule par compression les mélanges de polyoléfine dans  
5 une presse Carver 15 x 15 cm chauffée électriquement ou une presse  
Farrel 30,5 x 30,5 cm. On moule les échantillons contre des plaques  
d'aluminium avec une cale appropriée pour obtenir l'épaisseur  
requis de 0,25-3,8 mm. Dans un procédé, on recueille directement la  
10 masse fondue chaude du mélangeur à cylindres et on la place entre  
deux feuilles d'aluminium. On place ensuite dans la presse réglée à  
190°C et on presse à une pression élevée en exerçant une force de  
666-892 kN (68-91 tf) pour la presse Farrel et de 66,8 kN  
(6 820 kgf) pour la presse Carver. Après trois minutes, on place le  
15 moule dans une presse non chauffée sous pression élevée pendant  
trois minutes. Dans l'autre mode opératoire, on sèche puis moule par  
compression une matière en granulés ou pastillée produite par une  
opération d'extrusion, de traitement avec un appareil Haake ou de  
malaxage. Le mode opératoire utilisé est le même que pour le moulage  
d'une masse fondue, si ce n'est qu'on effectue un préchauffage de  
20 5 minutes en maintenant une légère pression dans la presse. On  
effectue ensuite un moulage à haute pression dans les presses chaude  
et froide. Une presse chauffée à 190°C suffit généralement pour un  
polypropylène ayant un indice de fluidité de 4, mais les  
polypropylènes de viscosité supérieure se fendent lors de l'essai de  
25 fléchissement lorsqu'on n'utilise pas des températures de moulage  
plus élevées (195-210°C).

On moule le polyéthylène de façon semblable, si ce n'est que  
l'on moule l'HDPE à 170°C et le LLDPE à 150°C.

On effectue le moulage par injection du polypropylène avec  
30 une machine de moulage par injection Newbury dans un moule de la  
série ASTM. On sèche la matière à mouler pendant 16 heures à 60°C.  
On règle la première zone du cylindre à 204°C et on règle les deux  
autres zones du cylindre et la buse à 218°C. Le temps de  
fonctionnement du piston est réglé à 3 secondes et on utilise un  
35 cycle de 15 secondes pour l'injection avec une durée totale de

45 secondes. La pression d'injection est de 2 100 kPa et la contre-pression de 690 kPa. La vitesse de la vis est 100 tr/min. On règle les deux plaques du moule à 60°C.

5 On effectue les essais de fléchissement sur une feuille moulée par compression de 10 x 10 x 0,15 cm. On serre la feuille dans un châssis avec une ouverture carrée de 7,6 cm de côté. On fixe des règles métalliques au recto et au verso du châssis pour mesurer le fléchissement. On place le châssis et la feuille dans une étuve de chauffage à air forcé (typiquement à 190°C). On note ensuite  
10 l'importance du fléchissement au centre de la feuille en fonction du temps. Typiquement, on note tout d'abord le fléchissement à 2,5 cm, mais, pour les matières à fléchissement lent, on note un fléchissement de 16 mm. On note les données jusqu'à un fléchissement de 10,2 cm ou pendant 30 minutes, au premier échu.

15 Le terme "pente" s'applique à la pente d'un graphique du logarithme naturel du fléchissement exprimé en centimètres en fonction du temps qui est une droite. Une pente élevée indique que la matière fléchit rapidement, tandis qu'une pente faible indique qu'elle fléchit lentement. L'avantage d'une telle comparaison des  
20 pentes est qu'elle élimine toute différence dans le refroidissement du four lorsque l'échantillon est introduit (par suite de différences du temps d'ouverture du four, de la température ambiante, etc.).

On effectue un thermoformage brut au laboratoire pour  
25 illustrer l'effet d'accroissement de la fermeté de la masse fondue. On chauffe une feuille de polypropylène ou de polypropylène modifié dans une étuve à air forcé à 190°C, on la retire de l'étuve, on la place sur un moule femelle et on crée le vide.

On mesure le débit capillaire avec un rhéomètre Sieglaff  
30 McKelvey. On enregistre les débits à dix taux de cisaillement (1 à  $10 \text{ s}^{-1}$ ) à chaque température. On fait concorder les valeurs avec la loi exponentielle, c'est-à-dire  
 $\text{viscosité} = k (\text{température})^X (\text{taux de cisaillement})^Y$ ,  
et on calcule les valeurs à 1 et  $1\,000 \text{ s}^{-1}$  à partir de cette  
35 équation de meilleur ajustement. La viscosité en plaques parallèles

concerne les mesures, effectuées avec le rhéomètre Rheometrics Spectrometer, enregistrées avec une déformation de 5 %.

On effectue, avec un appareil duPont, des mesures avec un calorimètre à compensation de puissance (CCP) de la fusion et de la  
5 nucléation. On utilise une valeur de 247 kJ/g (59 cal/g) pour la chaleur de cristallisation et on corrige le pourcentage de cristallinité pour tenir compte de la présence de l'additif de la masse fondue. On mesure la température de nucléation dans une expérience dans laquelle on fond le polypropylène à 200°C pendant  
10 2 minutes, puis on le refroidit à 10°C/min. La température à laquelle apparaît le pic de cristallisation est appelée la température de nucléation. On enregistre le temps de cristallisation isotherme par refroidissement rapide du polypropylène fondu à 127°C et on enregistre le dégagement de chaleur au cours du temps.

On détermine les propriétés physiques de l'homopolymère de  
15 polypropylène et du copolymère "choc moyen" sur des échantillons extrudés et moulés par injection, bien que des résultats semblables aient été observés sur des échantillons malaxés et moulés par compression. Dans certains exemples ci-après, on décrit un  
20 appareillage spécialisé pour préparer une feuille, une tige ou un profilé expansés, une tige ou un tube extrudés, des fibres, une pellicule coulée, une pellicule à orientation monoaxiale ou à orientation biaxiale et des bouteilles ou récipients creux moulés par injection-gonflage.

Les exemples illustrent de façon plus détaillée l'invention  
25 sans la limiter. Tous les pourcentages sont en poids sauf indication contraire et tous les composés réagissants sont de bonne qualité commerciale sauf indication contraire.

#### EXEMPLE 1

Cet exemple illustre la préparation d'un copolymère greffé  
30 (CPG) de polypropylène (PP), de méthacrylate de méthyle (MMA) et d'acrylate d'éthyle (EA).

On prépare un copolymère greffé de polypropylène-acrylique  
par polymérisation d'un mélange de monomères constitué de 5 %  
35 d'acrylate d'éthyle (EA) et 95 % de méthacrylate de méthyle (MMA) en

présence de polypropylène (rapport pondéral polypropylène/monomères = 0,67/1). On produit des radicaux à partir du peroxyde de di-tert-butyle (DTBPO) à raison de 0,00010 mole par litre par minute (flux de radicaux). On introduit les monomères et l'amorceur pendant  
5 60 minutes et la quantité théorique de matières sèches (conversion de 100 %) à la fin de la réaction est de 55 %.

Dans un réacteur de 6,6 litres, muni d'un agitateur à double hélice (115 tr/min), on introduit 1 780 g d'un mélange constitué d'un solvant hydrocarboné inerte fait de 2-méthylalcanes ayant 6 à  
10 12 atomes de carbone et 880 g de polypropylène ayant un indice de fluidité (IF) de 4 et on chauffe à 175°C. Après 2 heures, on abaisse la température à 155°C et on agite le lot pendant encore 1 heure. On ajoute deux solutions en une période de 2 minutes. La première est constituée de 1,04 g de peroxyde de di-tert-butyle dans 21 g du  
15 solvant hydrocarboné. La seconde est constituée de 0,06 g de peroxyde de di-tert-butyle dans 2,1 g d'acrylate d'éthyle et 42 g de méthacrylate de méthyle. Pendant les 58 minutes suivantes, on ajoute, au même débit que celui de la seconde alimentation, une alimentation constituée de 1,87 g de peroxyde de di-tert-butyle et  
20 62 g d'acrylate d'éthyle dans 1 215 g de méthacrylate de méthyle. Ce protocole d'alimentation produit un flux de radicaux de 0,00010 pendant la période d'alimentation. Lorsque l'alimentation est achevée, on maintient la réaction à 155°C pendant encore 15 minutes. Ensuite, on dévolatilise par passage à travers une extrudeuse  
25 Werner-Pfleiderer de 30 mm avec deux événements sous vide à 200-250°C. Le produit concentré (concentré) est un mélange que l'analyse élémentaire révèle être composé de 56 % de (méth)acrylate. Les résultats de l'extraction révèlent que 15,9 % des monomères (méth)acryliques polymérisés sont greffés et que le  $M_w$  du polymère  
30 (méth)acrylique est de 91 300. Le concentré peut être mélangé avec d'autres polymères thermoplastiques, tels que du polypropylène.

Le tableau suivant illustre l'efficacité du concentré ci-dessus, mélangé à divers taux, pour améliorer la résistance au fléchissement d'un homopolymère de polypropylène ayant un indice de  
35 fluidité de quatre (IF = 4).

TABLEAU I

	% en poids de concentré dans le mélange	Pente de fléchissement min <sup>-1</sup>	Epaisseur de l'échantillon (mm)	Fléchisse- ment à 17 min (cm)	Temps de fléchissement de 2,5 cm
5	0	0,18	1,75	2,29	39 min
	1,5	0,12	1,45	6,10	6,0
	2,5	0,12	1,70	4,57	6,8
	3,3	0,06	1,78	3,05	11,4
	5,0	0,045	1,73	1,27	13,1
10	7,5	0,030	1,75	1,02	---

## EXEMPLES 2 A 51

On prépare un copolymère greffé de polypropylène-acrylique par polymérisation d'un mélange de monomères constitué de 5 % d'acrylate d'éthyle (EA) et 95 % de méthacrylate de méthyle (MMA) en présence de polypropylène (rapport pondéral polypropylène/monomères = 0,67/1). On forme des radicaux à partir de peroxyde de di-tert-butyle (DTBPO) à un flux de radicaux de 0,00010 mole par litre par minute. On introduit les monomères et l'amorceur en 60 minutes et la teneur théorique en matières sèches (conversion de 100 %) à la fin de la réaction est de 52,5 %.

Dans un réacteur de 6,6 litres, muni d'un agitateur à turbine à pales inclinées (375 tr/min), on introduit 1 880 g de solvant hydrocarboné et 840 g de polypropylène et on chauffe à 155°C. On agite le mélange pendant 3 heures. En une période de 2 minutes, on ajoute deux solutions. La première est constituée de 1,06 g de peroxyde de di-tert-butyle dans 21 g de solvant hydrocarboné comme dans l'exemple 1. La seconde est constituée de 0,06 g de peroxyde de di-tert-butyle dans 2,1 g d'acrylate d'éthyle et 40 g de méthacrylate de méthyle. Au cours des 58 minutes suivantes, on ajoute, au même débit que celui de la seconde alimentation, une alimentation constituée de 1,87 g de peroxyde de di-tert-butyle et 61 g d'acrylate d'éthyle dans 1 157 g de méthacrylate de méthyle. Ce protocole d'alimentation produit un flux de radicaux de 0,00010 pendant la durée d'alimentation. Lorsque l'alimentation est achevée, on maintient la réaction à 170°C pendant



encore 15 minutes. On dévolatilise ensuite par passage à travers une extrudeuse Werner-Pfleiderer de 30 mm avec des événements sous vide à 200-250°C. Le concentré est composé de 51 % d'acrylate.

On prépare des copolymères greffés de polypropylène-  
5 acrylique additionnels (exemples 2 à 51) selon le mode opératoire de cet exemple et on les évalue sous forme de mélanges à 3,5 % dans du polypropylène (IF = 4) comme additifs accroissant la fermeté à l'état fondu. Le tableau suivant illustre les conditions de  
10 polymérisation du concentré et le pourcentage de polymère acrylique présent dans le concentré avec la résistance au fléchissement du mélange avec le polypropylène.

Dans le tableau II suivant, DTBPO désigne le peroxyde de  
di-tert-butyle, TBPB désigne le perbenzoate de tert-butyle et DDBH  
15 désigne le 2,5-diméthyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane.

20

25

30

35

TABLEAU II

Ex.	Pente de fléchissement min <sup>-1</sup>	% d'acry- lique dans le conc.	Amor- ceur	% matières sèches	Temp. polymère °C	Temps d'ali- mentation min	Flux de radicaux le MMA	% EA dans
Témoin*	0,15-0,18	--	---	---	---	---	---	---
1	0,03-0,05	56	DTBPO	55	155	60	0,00010	5
2	0,06	51	DTBPO	52.5	155	60	0,00010	5
3	0,06	52	DTBPO	55	155	60	0,00010	5
4	0,045	55	DTBPO	55	150	60	0,00010	5
5	0,08	57	DTBPO	55	145	60	0,00010	5
6	0,05	57	DTBPO	57	150	60	0,00010	5
7	0,10	49	DTBPO	55	150	60	0,00007	5
8	0,06	53	DTBPO	55	150	60	0,00015	5
9	0,06	55	DTBPO	55	150	60	0,00010	10
10	0,11	53	DTBPO	55	150	60	0,00010	0
11	0,056	48	DTBPO	55	155	60	0,00010	10
12	0,07	51	DTBPO	50	150	60	0,00010	5
13	0,11	58	DTBPO	55	145	120	0,00007	5
14	0,10	57	TBPB	55	145	120	0,00007	5
15	0,09	56	TBPB	55	150	120	0,00010	5
16	0,12	54	TBPB	55	150	120	0,00007	5

TABLEAU II (suite)

Ex.	Pente de fléchissement min <sup>-1</sup>	% d'acry- lique dans le conc.	Amor- ceur	% matières sèches	Temp. polymère 'C	Temps d'ali- mentation min	Flux de radicaux le MMA	% EA dans
17	0,13	55	TBPB	55	150	120	0,00015	5
18	0,06	55	DTBPO	55	150	120	0,00007	5
19	0,06	49	TBPB	55	150	60	0,00010	5
20	0,10	51	TBPB	55	150	120	0,00010	5
21	0,14	57	TBPB	56	150	120	0,00010	5
22	0,13	51	TBPB	55	150	60	0,00010	5
23	0,15	55	TBPB	55	150	120	0,00010	0
24	0,15	56	DDBH	55	150	120	0,00010	5
25	0,14	57	TBPB	55	150	120	0,00015	5
26	0,09	51	TBPB	55	150	60	0,00010	5
27	0,15	54	DDBH	55	150	120	0,00010	0
28	0,11	51	DDBH	55	155	120	0,00010	5
29	0,10	53	DTBPO	50	150	120	0,00007	5
30	0,10	54	DTBPO	50	150	120	0,00005	5
31	0,15	53	DTBPO	50	150	120	0,00005	5
32	0,10	51	DTBPO	55	150	120	0,00007	5
33	0,12	55	TBPB	55	150	120	0,00007	5

TABLEAU II (suite)

Ex.	Pente de fléchissement min <sup>-1</sup> .	% d'acry- lique dans le conc.	Amor- ceur	% matières sèches	Temp. polymère °C	Temps d'ali- mentation min	Flux de radicaux le MMA	% EA dans
34	0,18	55	DDBH	55	150	120	0,00007	5
35	0,07	53	DTBPO	55	150	120	0,00005	5
36	0,09	51	DTBPO	55	150	120	0,00010	5
37	0,14	51	TBPB	55	150	120	0,00005	5
38	0,10	37	DTBPO	55	155	60	0,00010	5
39	0,11	43	DTBPO	55	155	120	0,00007	5
40	0,08	48	DTBPO	55	155	120	0,00005	5
41	0,10	47	DTBPO	55	155	120	0,00007	5
42	0,07	48	DTBPO	55	155	60	0,00010	5
43	0,10	43	DTBPO	55	155	120	0,00005	5
44	0,10	50	DTBPO	55	155	120	0,00007	5
45	0,10	54	DTBPO	55	150	120	0,00010	5
46	0,10	54	DTBPO	55	150	120	0,00007	5
47	0,07	54	DTBPO	55	150	120	0,00005	5
48	0,08	56	DTBPO	55	150	120	0,00007	5
49	0,08	55	DTBPO	55	145	120	0,00007	5

TABLEAU II (suite)

Ex.	Pente de fléchissement min <sup>-1</sup>	% d'acry- lique dans le conc.	Amor- ceur	% matières sèches	Temp. polymère °C	Temps d'ali- mentation min	Flux de radicaux le MMA	% EA dans
50	0,09	56	DTPPO	55	145	120	0,00005	5
51	0,08	55	DTPPO	55	145	120	0,00010	5

\*Témoin = PP sans concentré

Le pourcentage calculé de polymère acrylique greffé et le poids moléculaire ( $M_w$ ) de la matière acrylique non greffée figurent ci-dessous dans le tableau III relativement à certains échantillons dans lesquels le polymère acrylique non greffé a été séparé du concentré par extraction.

TABLEAU III

Exemple	% de polymère acrylique greffé au PP	$M_w$
2	12,3	107 000
10	10,6	119 000
11	29,8	71 800
45	14,8	43 000
46	10,7	62 600
47	21,7	87 300

Nota :  $M_w$  = moyenne pondérale du poids moléculaire

EXEMPLES 52 A 54

Cet exemple illustre la préparation à plus grande échelle d'un copolymère greffé de polypropylène-acrylique obtenu par polymérisation d'un mélange de monomères constitué de 5 % d'acrylate d'éthyle (EA) et 95 % de méthacrylate de méthyle (MMA), en présence de polypropylène (rapport pondéral du polypropylène/monomères = 0,67/1). On forme des radicaux à partir du peroxyde de di-tert-butyle (DTBPO) avec un flux de radicaux de 0,000065 mole par litre par minute. On introduit les monomères et l'amorceur en 122 minutes et la teneur théorique en matières sèches (100 % de conversion) à la fin de la réaction est de 47 %.

Dans un réacteur de 380 litres, muni d'un agitateur à turbine à pales inversées, on introduit 102,3 kg du solvant hydrocarboné et 36,4 kg d'homopolymère de polypropylène ayant un IF de 4 et on chauffe à 150°C pendant 4 heures. On ajoute deux solutions en une période de 20 minutes. La première est constituée de 82 g de peroxyde de di-tert-butyle dans 826 g de solvant hydrocarboné. La seconde est constituée de 454 g d'EA et de 8,6 kg de MMA. On poursuit l'addition de la première solution à un débit réduit pour introduire 82 g additionnels de peroxyde de di-tert-butyle et 826 g

du solvant hydrocarboné en 90 minutes. En même temps, on poursuit l'addition des monomères constitués de 2,3 kg d'EA et 47,5 kg de MMA pendant 102 minutes (s'achevant 12 minutes après la fin de l'introduction de l'amorceur). On maintient la réaction à 105°C pendant encore 15 minutes. On rajoute ensuite 23 kg additionnels du solvant hydrocarboné à l'aide d'une pompe en 30 minutes. On dévolatilise ensuite le mélange réactionnel par passage à travers une extrudeuse à vis jumelées Welding Engineers de 20 mm à 200 tr/min et à 200-250°C pendant 14 heures. Ce concentré correspond à l'exemple 52. On synthétise des préparations semblables appelées 53 et 54 en modifiant le temps d'alimentation et le flux de radicaux comme indiqué. Le tableau IV suivant indique l'amélioration de la résistance au fléchissement lorsqu'on mélange les concentrés des exemples 52, 53 et 54 avec du polypropylène ayant un IF de 4.

15

20

25

30

35

TABLEAU IV

Ex.	% conc. dans le mélange	Pente de fléchissement min <sup>-1</sup>	Fraction pondérale d'acrylique dans le conc.	Amorceur	Matières polymère sèches °C	Temp. du d'alimentation min	Flux de radicaux
Témoin	néant	0,19	---				
52	2,5	0,11	0,6	DTBPO	47	150	0,000065
	3,5	0,10					
53	3,5	0,11	0,6	DTBPO	45	150	0,00007
	5,0	0,10					
54	3,5	0,15	0,6	DTBPO	49	150	0,00008
	5,0	0,09					



EXEMPLE 55

Cet exemple et le tableau IV démontrent l'avantage inattendu qu'assure le concentré de l'exemple 4 dans l'amélioration de la résistance au fléchissement de polyéthylène haute densité (HDPE) et de polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE). Les valeurs relatives à l'HDPE correspondent à deux polymères ayant des IF différents (4 et 8) et sont obtenues à 150°C. Les valeurs relatives aux LLDPE correspondent à une résine unique ayant une masse volumique de 0,917 g/cm<sup>3</sup> mais à deux températures différentes. Des échantillons comparatifs de polyéthylène moulé, préparés pour cet essai, présentent un accroissement notable du brillant par rapport au témoin non modifié.

TABLEAU V

		<u>Temps (min) de fléchissement de</u>		
	<u>% en poids</u>			
	<u>Polyéthylène</u>	<u>d'additif</u>	<u>Temp. °C</u>	
15	HDPE, IF = 8	0	150	508 mm
		2		762 mm
		3,5		
		5		
20	HDPE, IF = 4	0	150	508 mm
		3,5		762 mm
		5		
	LLDPE, IF = 2	0	170	508 mm
		5		762 mm
	LLDPE, IF = 2	0	180	508 mm
		5		762 mm

EXEMPLE 56

On synthétise un concentré de copolymère greffé de polyéthylène-acrylique d'une façon semblable à celle précédemment décrite pour les copolymères greffés de polypropylène-acrylique. On prépare le concentré de polymère greffé de polyéthylène-acrylique par polymérisation d'un mélange constitué de 100 % de méthacrylate de méthyle (MMA) monomère en présence de polyéthylène (rapport pondéral polyéthylène/monomère = 0,5/1). On forme des radicaux à partir du peroxyde de di-tert-butyle (DTBPO) à un flux de radicaux de 0,00010 mole par litre par minute. On introduit le monomère et

l'amorceur en 60 minutes et la teneur théorique en matières sèches (100 % de conversion) à la fin de la réaction est de 55 %.

Dans un réacteur de 6,6 litres, muni d'un agitateur à double hélice (115 tr/min), on introduit 1 760 g de solvant hydrocarboné et 725 g de polyéthylène (IF = 4, densité = 0,95) et on chauffe à 150°C. On agite ce mélange pendant 3 heures. En une période de 2 minutes, on ajoute deux solutions. La première est constituée de 1,63 g de peroxyde de di-tert-butyle dans 48 g de méthacrylate de méthyle. Pendant les 58 minutes suivantes, on ajoute une alimentation constituée de 1,73 g de peroxyde de di-tert-butyle dans 1 401 g de méthacrylate de méthyle au même débit que celui de la seconde alimentation. Ce protocole d'alimentation produit un flux de radicaux de 0,00010 pendant la période d'alimentation. Lorsque l'alimentation est achevée, on maintient la réaction à 150°C pendant encore 15 minutes. Ensuite on dévolatilise par passage à travers une extrudeuse Werner-Pfleiderer de 30 mm avec des événements sous vide à 200-250°C. L'analyse élémentaire révèle que le concentré contient 64 % de (méth)acrylate.

#### EXEMPLE 57

Cet exemple montre qu'un concentré de polymère greffé de polyéthylène-acrylique et un concentré de polymère greffé de polypropylène-acrylique sont tous deux efficaces pour réduire le fléchissement de l'HDPE. On malaxe à 220°C un mélange du concentré avec de l'HDPE ayant un IF de 4 et une densité de 0,95 et on moule la matière chaude du malaxeur à 210°C. On mesure le fléchissement selon le même mode opératoire que celui utilisé pour la feuille de polypropylène, si ce n'est qu'on utilise une température du four de 150°C.

TABLEAU VI

Concentré de l'exemple % conc.		Pente de fléchissement min <sup>-1</sup>	Fléchissement de 25,4 mm (min)	Fléchissement de 76,2 mm (min)	
5	Témoin	néant	0,57	7,4	9,4
	56	5 %	0,27	9,0	13,0
	56	10 %	0,11	10,0	19,8
	4	5 %	<0,015	15,0	30 min à 31,7 mm

## EXEMPLE 58

10 Cet exemple montre que les concentrés de copolymère greffé  
de polyéthylène ou de polypropylène sont efficaces pour améliorer la  
résistance au fléchissement de l'HDPE, tandis qu'un polymère  
acrylique non greffé de  $M_w$  semblable ne l'est pas. L'addition d'une  
15 proportion atteignant 5 % d'une poudre à mouler acrylique du  
commerce, constituée de poly(méthacrylate de méthyle) ayant un  $M_w$  de  
105 000, appelée "A", ne diminue pas la vitesse de fléchissement,  
tandis que la présence de 3 % de poly(méthacrylate de méthyle)  
présent sous forme du concentré de copolymère greffé assure des  
diminutions importantes de la vitesse de fléchissement.

20 Le concentré spécifique utilisé en partie dans cette étude  
est synthétisé comme suit. On prépare un copolymère greffé de  
polypropylène-acrylique par polymérisation d'un mélange de monomères  
constitué de 5 % d'acrylate d'éthyle (EA) et 95 % de méthacrylate de  
méthyle (MMA) en présence de polypropylène ayant un IF de 0,4  
25 (rapport pondéral polypropylène/monomères = 0,67/1). On forme des  
radicaux à partir du peroxyde de di-tert-butyle (DTBPO) à un flux de  
radicaux de 0,00007 mole par litre par minute. On introduit les  
monomères et l'amorceur en 120 minutes et la teneur théorique en  
matières sèches (100 % de conversion) à la fin de la réaction est de  
30 55 %.

Dans un réacteur de 6,6 litres, muni d'un agitateur à  
turbine à pales inclinées (375 tr/min), on introduit 1 780 g du  
solvant hydrocarboné et 880 g de polypropylène (IF = 0,4) et on  
chauffe à 160°C. On agite le mélange pendant 2 heures, puis on  
35 abaisse la température à 150°C pendant 1 heure. En une période de

2 minutes on ajoute deux solutions. La première est constituée de 1,22 g de peroxyde de di-tert-butyle dans 20 g du solvant hydrocarboné. La seconde est constituée de 0,0002 mg de l'éther monométhyle de l'hydroquinone (MEHQ) et 0,05 g de peroxyde de di-tert-butyle dans 1,1 g d'acrylate d'éthyle et 21 g de méthacrylate de méthyle. Au cours des 118 minutes suivantes, on ajoute, au même débit que pour la seconde alimentation, une alimentation de 13 mg de MEHQ et 2,70 g de peroxyde de di-tert-butyle dans 66 g d'acrylate d'éthyle et 1 253 g de méthacrylate de méthyle. Ce protocole d'alimentation produit un flux de radicaux de 0,00007 pendant la période d'alimentation. Lorsque l'alimentation est achevée, on maintient la réaction à 150°C pendant encore 15 minutes. Ensuite, on dévolatilise par passage à travers une extrudeuse Werner-Pfleiderer de 30 mm avec deux événements sous vide à 200-250°C. L'analyse élémentaire montre que le concentré contient 53 % de (méth)acrylate.

On malaxe à 200°C les mélanges d'HDPE (IF = 7, densité = 0,95) et de concentré de copolymère greffé, et on transforme les matières chaudes en feuilles à 170°C. On mesure les fléchissements selon le même mode opératoire que celui utilisé pour la feuille de polypropylène, si ce n'est que la température du four est de 150°C.

TABLEAU VII

		Taux de	Pente de	Fléchissement	Fléchissement
	Exemple	concentré	fléchissement	de 25,4 mm	de 50,8 mm
25			min <sup>-1</sup>	(min)	(min)
	Témoin	néant	0,59	7,4	8,7
	A	3,0 %	0,58	7,1	8,3
	A	5,0 %	0,54	7,6	9,0
	56	5,0 %	0,27	--	10,3
	4	2,0 %	0,28	8,2	10,2
30	4	3,5 %	0,056	9,4	15,8
	4	5,0 %	0,038	10,4	31,4
	58	3,5 %	0,37	7,4	9,2
	58	5,0 %	0,30	8,1	10,0

## EXEMPLE 59

On mélange le concentré de l'exemple 4 avec du LLDPE et les

5 résultats de l'évaluation de l'amélioration de la résistance au fléchissement figurent dans le tableau VIII ci-dessous. On malaxe le mélange du modificateur et du LLDPE à 170°C et on moule la matière chaude à 150°C. On mesure la résistance au fléchissement selon le même mode opératoire que celui utilisé pour la feuille de polypropylène à la température indiquée.

"A" est un LLDPE ayant un IF de 2,3 et une densité de 0,92 recommandé pour les applications à la coulée et à l'extrusion.

10 "B" est un LLDPE ayant un IF de 1 et une densité de 0,92 recommandé pour les applications au moulage par gonflage et à l'extrusion.

TABLEAU VIII

		Temp. de	Pente de fléchissement	Fléchisse- ment de	Fléchisse- ment de	
15	LLDPE Concentré	fléchissement	min <sup>-1</sup>	25,4 mm (min)	101,6 mm (min)	
	A	néant	180°C	0,58	3,4	5,6
	A	5 % ex. 4	180°C	0,24	5,2	10,6
	A	néant	170°C	0,54	3,9	6,4
20	A	5 % ex. 4	170°C	0,096	9,5	23,0
	B	néant	150°C	---	7,8	15,6
	B	5 % ex. 4	150°C	---	33,7 min à 19 mm	

## EXEMPLE 60

25 Cet exemple illustre l'amélioration de la résistance au fléchissement et l'élévation de la température de nucléation du polybutylène lorsqu'on le mélange au concentré. On malaxe à 190°C du polybutylène de qualité pour injection ayant un IF de 4 avec ou sans 2,44 % en poids du concentré de l'exemple 20 et on le presse en plaques épaisses d'environ 1,7 mm. On mesure les temps nécessaires à l'obtention de diverses distances de fléchissement à 145°C. On

30 utilise les courbes de calorimétrie par compensation de puissance (CCP) (vitesse de chauffage/refroidissement = 20°C/min). Une température de cristallisation plus élevée correspond à un accroissement de la vitesse de nucléation et de solidification du polymère chauffé.

35

TABLEAU IX

% en poids de concentré	Temps de fléchissement (min:s) à			Température de CCP, °C	
	25,4 mm	50,8 mm	101,6 mm	Fond	Cristallise
Témoin (0)	5:20	7:50	10:23	128	45
5 2,44 % en poids	7:24	15:53	>30	129	55

## EXEMPLE 61

Cet exemple décrit la préparation d'un concentré de copolymère greffé de polypropylène-acrylique préparé par polymérisation d'un mélange de monomères constitué de 5 % d'acrylate d'éthyle (EA) et 95 % de méthacrylate de méthyle (MMA) en présence d'une quantité égale de polypropylène. On forme des radicaux à partir du peroxyde de di-tert-butyle (DTBPO) à un flux de radicaux de 0,00017 mole par litre par minute. On introduit les monomères et l'amorceur en 30 minutes et la teneur théorique en matières sèches (conversion de 100 %) à la fin de la réaction est de 50 %.

Dans un réacteur de 6,6 litres, muni d'un agitateur à double hélice (115 tr/min), on introduit 1 980 g du solvant hydrocarboné et on chauffe à 170°C. On introduit dans le réacteur 1 000 g de polypropylène (IF = 5) via une extrudeuse de masse fondue réglée à 200°C à un débit d'environ 10 g/min. Après 45 minutes de séjour à 170°C, on commence l'addition des solutions de monomères et d'amorceur. En une période de 2 minutes, on ajoute deux solutions. La première est constituée de 0,44 g de peroxyde de di-tert-butyle dans 21 g du solvant hydrocarboné. La seconde est constituée de 0,11 g de peroxyde de di-tert-butyle dans 1,3 g d'acrylate d'éthyle et 65 g de méthacrylate de méthyle. Pendant les 28 minutes suivantes, on ajoute une alimentation constituée de 1,59 g de peroxyde de di-tert-butyle et 19 g d'acrylate d'éthyle dans 914 g de méthacrylate de méthyle, au même débit d'alimentation que pour la seconde alimentation. Ce protocole d'alimentation produit un flux de radicaux de 0,00017 pendant l'alimentation. Après achèvement de l'alimentation, on maintient la réaction à 170°C pendant encore 15 minutes. Ensuite on dévolatilise par passage à travers une extrudeuse Werner-Pfleiderer de 30 mm avec des événements sous vide à 200-250°C. L'analyse élémentaire (teneur en carbone) indique que le

concentré contient 35 % de (méth)acrylate.

On chauffe dans une étuve à air forcé à 190°C une feuille de polypropylène (IF = 4), avec ou sans le concentré de cet exemple, on la retire du four et on la place immédiatement sur un moule femelle et on applique le vide. Les mesures des coins supérieur et inférieur sont la moyenne de 8 mesures exprimées en mm au coin de chacune des quatre faces latérales de la boîte. Les mesures des centres supérieur et inférieur sont la moyenne des quatre mesures exprimées en mm au centre du bord des quatre faces de la boîte. Ces mesures sont regroupées dans le tableau X et démontrent les variations moindres de l'épaisseur de la paroi en présence du concentré.

TABLEAU X

Variation de l'épaisseur de la paroi de pièces thermoformées

	Centre	Coin	Centre	Coin
	<u>Polypropylène supérieur</u>	<u>supérieur</u>	<u>inférieur</u>	<u>inférieur</u>
Non modifié	1,14 mm	0,88 mm	0,75 mm	0,025 mm
5 % ex. 61	0,97 mm	0,97 mm	0,35 mm	0,21 mm

EXEMPLE 62

Cet exemple démontre que l'addition du concentré polymère des exemples 1 et 52 à un polypropylène d'IF = 4 accroît la température de nucléation et réduit le temps de cristallisation. La température de nucléation est mesurée avec refroidissement à 10°C/min, la température de fusion est mesurée avec chauffage à 20°C/min et le temps de cristallisation est mesuré en conditions isothermes à 127°C ou 130°C. L'importance de la cristallisation est mentionnée pour les mesures en refroidissement et en fusion. Une comparaison est établie avec du PMMA non greffé de  $M_w$  semblable.

TABLEAU XI

Temp. de cristallisation (°C)	127	127	130	130	130	130	130
% de concentré	0	5	0	1,1	2,2	3,9	7,8
Concentré de polymère de l'exemple	-	52	-	52	52	PMMA	PMMA
Temps de cristallisation, min	16,3	3,6	24,5	3,7	3,0	8,1	10,6
Température de nucléation, °C	105	112	107	118	118	112	110
% de cristallinité	39	40	41	46	42	42	41
Température de fusion, °C	165	166	169	170	168	170	168
% de cristallinité	41	44	44	44	46	46	44

EXEMPLE 63

Cet exemple illustre le couple en équilibre moindre et l'amélioration du temps d'obtention du flux de mélanges du concentré de l'exemple 1 avec du polypropylène d'IF = 4, l'essai étant effectué avec le Haake Rheocord. Les conditions d'essai sont décrites ci-dessus. Le pic du couple au flux est également réduit.

TABLEAU XII

	% en poids de concentré dans le polypropylène	Temps d'obtention du flux (secondes)	Couple en équilibre (m.g à 215°C)
10	0	109	695
	3	50	690
	5	50	670

EXEMPLE 64

Cet exemple montre qu'un concentré de copolymère greffé de propylène-acrylique peut être utilisé pour améliorer la résistance au fléchissement d'une feuille acrylique. On malaxe environ 20 parties du polymère greffé de l'exemple 1 avec 100 parties d'une poudre à mouler acrylique du commerce de  $M_w$  105 000 et on moule par compression. Les essais de fléchissement indiquent que la feuille contenant le concentré peut être chauffée à une température supérieure d'environ 5 à 10°C avant qu'un fléchissement équivalent à celui de la feuille non modifiée soit observé.

EXEMPLES 65 ET 66

On prépare des concentrés de copolymère greffé selon le procédé décrit dans les exemples 52-54 en utilisant les conditions indiquées dans le tableau XIII.

TABLEAU XIII

	Concentré de l'exemple	% d'acrylique dans le concentré	Amorceur	Alimentation en monomères			
				Matières sèches	Temp. °C	Durée (min)	Flux de radicaux
30	A	55	DTBPO	50 %	150	120	0,00010
	B	55	DTBPO	50 %	150	120	0,00007

On mélange ensemble les concentrés A et B dans un rapport



pondéral de 2,8/1 pour former le concentré C. Comme indiqué dans le tableau XIV, on mélange le concentré C à la teneur de 4 % avec du polypropylène et les quantités indiquées de disulfure de di-tert-dodécyle (DTDDS) et on extrude. Les résultats du fléchissement de ces mélanges figurent dans le tableau XIV ci-dessous.

TABLEAU XIV

Exemple	% de concentré	DTDDS	Pente de fléchissement ( $\text{min}^{-1}$ )
65	4	néant	0,07
66	4	0,03 %	0,05
67	4	0,3 %	0,03

On voit que la stabilisation du concentré pendant la transformation par utilisation du DTDDS assure une amélioration plus nette de la fermeté de la masse fondue.

EXEMPLE 67

Cet exemple démontre de plus que le copolymère greffé a peu d'effet sur la viscosité à fort cisaillement, mais un effet prononcé sur la viscosité à faible cisaillement dans le polypropylène.

On mélange le copolymère greffé de l'exemple 1 à la teneur de 5 % en poids avec un homopolymère de polypropylène de qualité pour moulage par injection d'IF = 4, comme dans l'exemple 63. On mesure les viscosités en capillaire et en plaques parallèles dans les conditions décrites ci-dessus en conditions de faible et de fort cisaillement. Les résultats, qui figurent dans le tableau XV ci-après, démontrent un accroissement de la viscosité à faible cisaillement, en particulier aux températures inférieures à environ 210°C, avec essentiellement pas d'effet sur la viscosité à un fort cisaillement.

TABLEAU XV

Conditions :		Faible		Fort	
Quantité de polymère greffé		cisaillement		cisaillement	
		0 %	5 %	0 %	5 %
Essai	Température				
5	Viscosité en capillaire (a)	180°C	94 000 133 000	1 900	2 000
	Viscosité en capillaire (a)	190°C	80 000 110 000	1 900	1 600
	Viscosité en capillaire (a)	210°C	57 000 75 000	1 200	1 100
	Viscosité en plaques				
	parallèles (b)	190°C	63 000 99 000	2 100	2 100
10	Viscosité en plaques				
	parallèles (b)	210°C	54 000 58 000	1 800	1 800
	Viscosité en plaques				
	parallèles (b)	230°C	37 000 39 000	1 500	1 400

Conditions de cisaillement :

- 15 a : faible cisaillement =  $1,0 \text{ s}^{-1}$  ; fort cisaillement =  $1\,000 \text{ s}^{-1}$  ;  
 b : faible cisaillement =  $0,1 \text{ s}^{-1}$  ; fort cisaillement =  $500 \text{ s}^{-1}$ .

EXEMPLE 68

Cet exemple illustre l'amélioration de la stabilisation à la  
 perte de poids au chauffage par emploi d'un stabilisant constitué  
 d'un disulfure ou d'une triazine substituée. On mélange un  
 20 copolymère greffé de polypropylène-acrylique semblable à celui de  
 l'exemple 4 avec les stabilisants sur un malaxeur à cylindres. On  
 fait fondre le copolymère greffé (98 grammes) dans le malaxeur à  
 195°C. On ajoute 2 g du stabilisant et on mélange pendant 2 minutes.  
 25 On retire la matière du malaxeur, on découpe en tronçons et on  
 granule. Ensuite, on incorpore une ou plusieurs de ces versions  
 stabilisées de façon semblable à du copolymère greffé additionnel  
 pour produire un copolymère greffé stabilisé à la teneur de  
 100-5 000 ppm. Les résultats de la stabilisation sur l'analyse  
 30 thermogravimétrique (ATG) figurent dans le tableau. La température  
 de perte de poids (%) est la température à laquelle le pourcentage  
 particulier de perte de poids est observé, lorsqu'on utilise un  
 DuPont ThermoGravimetric Analyzer à une vitesse de chauffage de  
 20°C/min dans l'azote. Bien qu'aucun des stabilisants ne nuise à la  
 35 stabilité, seuls les stabilisants 2 et 7 assurent des avantages  
 notables en ce qui concerne la stabilité.

Les stabilisants étudiés sont :

1. DLTDP (thiodipropionate de dilauryle) ;
2. TNPP (phosphite de trisnonylphényle) ;
3. Irganox 1010 (tétrakis(méthylène(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-  
5 hydrocinnamate))méthane) ;
4. DTDDS (disulfure de di-tert-dodécyle) ;
5. Irgafos 168 (phosphite de tris(2,4-di-tert-butylphényle)) ;
6. Weston 618 (diphosphite de di-stéarylpentaérythritol) ;
7. Cyanox 1790 (tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-diméthylbenzyl)-s-  
10 triazine-2,4,6-(1H,3H,5H)-trione) ;
8. Irganox 1076 (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate  
d'octadécyle) ;
9. Topanol CA (condensat 3/1 de 3-méthyl-6-tert-butylphénol et de  
15 crotonaldéhyde).

15

20

25

30

35

TABLEAU XVI

STABILISANT (ppm)									Température de perte de poids (°C)	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	1 %	10 %
									279	325
600									274	319
2000									281	328
	600								280	327
	2000								271	317
		2000							275	320
			300						286	345
			1000						297	366
									272	317
600		2000							279	323
2000		2000							278	322
	600	2000							280	323
	2000	2000							278	321
		2000	300						291	359
600		2000	600						280	324
									273	319
				600					273	318
				2000					271	318
					600				272	319
					2000				272	319
				600		2000			273	320
				2000		2000			274	321
					600	2000			285	328
					2000	2000			279	322
600						2000			296	333
2000						2000			298	338
	600					2000			286	328

TABLEAU XVI (suite)

5	STABILISANT (ppm)									Température de perte de poids (°C)	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1 %	10 %
10		2000					2000			285	325
							2000			285	325
			2000		600					278	321
			2000		2000					277	321
			2000			600				276	321
			2000			2000				277	319
15							1000			290	319
							2000			285	323
							4000			291	329
				100			1000			285	329
				300			1000			289	331
20				100			2000			299	327
				300			2000			292	335
							2000			282	325
							2000			288	325
							4000			291	331
							4000			291	331
25											
								2000		278	318
								2000		278	322
								2000		277	316
								2000		285	326
									2000	280	321
30											
35											

EXEMPLE 69

Cet exemple illustre la préparation d'une quantité plus importante de copolymère greffé destiné à être utilisé dans beaucoup des études suivantes. On reprend, avec certaines modifications, le  
5 procédé et la composition de l'exemple 52. On combine plusieurs préparations. Dans toutes ces préparations sauf la dernière, on produit des radicaux à un flux de radicaux de 0,000070 mole par litre par minute. On introduit les monomères et l'amorceur en  
10 120 minutes et la teneur théorique en matières sèches (conversion de 100 %) à la fin de la réaction est de 50 %.

Dans un réacteur de 380 litres, muni d'un agitateur à turbine à pales inclinées, on introduit 86,4 kg du solvant hydrocarboné et 34,5 kg d'homopolymère de polypropylène d'IF = 4. Après désoxygénation (application du vide pour dégazer, puis mise  
15 sous pression avec de l'azote jusqu'à la pression atmosphérique) pendant trois cycles, on établit une pression d'azote de 103 kPa et on chauffe à 150°C pendant 2 heures. On maintient une pression de 241 kPa et une température du lot de 150°C pendant 3 heures. On ajoute deux solutions en une période de 15 minutes. La première est  
20 constituée de 59 g de DTBPO dans 841 g du solvant hydrocarboné. La seconde est constituée de 0,32 kg d'acrylate d'éthyle et 6,14 kg de méthacrylate de méthyle. On poursuit l'addition de la première solution à un débit moindre pour rajouter 103 g de DTBPO et 1 479 g du solvant hydrocarboné en 105 minutes. En même temps, on poursuit  
25 une addition de monomères constitués de 2,26 kg d'acrylate d'éthyle et 43,0 kg de méthacrylate de méthyle pendant 105 minutes. Le dégagement de chaleur de la réaction élève la température à environ 160°C. Lorsque l'alimentation est achevée, on introduit dans le mélange réactionnel 5 kg du solvant hydrocarboné.

30 On maintient le mélange réactionnel dans le réacteur pendant encore 30 minutes. On transfère ensuite dans un second réacteur qui est également sous pression à 150°C. Pendant le transfert, on ajoute au second réacteur une solution de 80 g de disulfure de di-tert-dodécyle dans 320 g du solvant hydrocarboné. Egalement,  
35 pendant le transfert, on introduit dans le réacteur trois portions

de 4,53 kg du solvant hydrocarboné. On alimente avec la matière du second réacteur une extrudeuse à vis jumelées Welding Engineers de 20,3 mm dans laquelle on effectue une dévolatilisation.

5 Pendant la dévolatilisation, on prépare le lot suivant dans le réacteur. On le transfère dans le réacteur d'alimentation de l'extrudeuse en poursuivant l'extrusion. On prépare ainsi plusieurs lots selon un mode semi-continu, c'est-à-dire discontinu dans le réacteur avec alimentation continue de l'extrudeuse.

10 Dans la préparation finale du mélange, le flux de radicaux est de 0,000050 (42 g de DTBPO + 858 g du solvant hydrocarboné dans la première alimentation, 73 g de DTBPO + 1 502 g du solvant hydrocarboné dans la seconde alimentation). On prépare le mélange final constituant l'exemple 69 par mélange de granules de 13 lots, préparés comme décrit ci-dessus, et d'un lot de la variante finale.  
15 Tous les échantillons des lots individuels assurent une résistance convenable au fléchissement lorsqu'on les étudie dans du polypropylène.

#### EXEMPLE 70

20 L'exemple suivant montre qu'une amélioration de la stabilité peut être conférée aux copolymères greffés de la présente invention par copolymérisation d'un monomère alcoylthioalcoylique en particulier le méthacrylate éthylthioéthyle.

On évalue également la stabilité de copolymères greffés préparés avec d'autres compositions des monomères. On effectue  
25 toutes les préparations selon le mode opératoire de l'exemple 4, si ce n'est que la composition des monomères varie et que l'on isole le produit par évaporation du solvant, au lieu d'effectuer une dévolatilisation dans une extrudeuse. Les compositions des monomères et les résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG) sont  
30 regroupés dans le tableau ci-après. Les abréviations sont les suivantes : EA = acrylate d'éthyle ; MMA = méthacrylate de méthyle ; ETEMA = méthacrylate d'éthylthioéthyle et MA = acrylate de méthyle. La température de perte de poids (%) est la température à laquelle le pourcentage particulier de perte de poids est observé lorsqu'on  
35 utilise le DuPont ThermoGravimetric Analyzer à une vitesse de

chauffage de 20°C dans l'azote.

TABLEAU XVII

5	Polymère acrylique greffé	Température à laquelle on observe en ATG le % de perte de poids indiqué (°C)			
		1	2	3	4
	95% MMA, 5% EA	221	274	307	333
10	95% MMA, 5% EA + 0,05% ETEMA	260	289	314	346
	95% MMA, 5% EA + 0,25% ETEMA	281	305	335	360
15	95% MMA, 5% MA	254	290	317	325

## EXEMPLE 71

Cet exemple illustre qu'un autre procédé, indiqué pour la  
préparation des copolymères greffés d'ester  
méthacrylique/polyoléfine, ne produit pas un polymère utile pour  
20 améliorer la résistance au fléchissement du polypropylène. On  
reprend l'exemple 2 du brevet US 2 987 501, selon lequel on plonge  
un homopolymère de polyéthylène linéaire basse densité (d'IF = 2,3)  
dans de l'acide nitrique fumant pendant 30 minutes à 70°C, on le  
retire, on le lave à l'eau et on le sèche. On met ensuite le  
25 polyéthylène traité en suspension dans du méthacrylate de méthyle à  
reflux pendant 4 heures. On extrait le polymère avec de la  
méthyléthylcétone, comme indiqué dans la référence, pour éliminer le  
poly(méthacrylate de méthyle) non greffé. Le poids moléculaire du  
30 polymère non greffé, déterminé par chromatographie de perméation de  
gel, est  $M_w = 430\ 000$ ,  $M_n = 170\ 000$ .



TABLEAU XVIII

	Poids du polyéthylène g.	Poids avant réaction (après nitration) g	Poids après réaction et extraction g	Poids de polymère extrait, g
5	3,397	3,48	5,964	4,40

Donc, le copolymère greffé formé est constitué de 43 % de PMMA et de 57 % de PE. L'échantillon total avant l'extraction est constitué de 67 % de PMMA et de 33 % de PE et le rendement du greffage du PMMA est de 63,1 %.

10 On mélange le polymère greffé obtenu, dont le polymère non greffé n'a pas été éliminé, à la teneur de 4 % dans la résine de polypropylène ayant un IF de 4, utilisée comme standard pour l'essai de la résistance au fléchissement. Le copolymère greffé de cet exemple ne se disperse pas bien et on constate la présence de gros  
15 morceaux visibles non dispersés. La valeur du fléchissement (0,31) est moins bonne que celle de la résine non modifiée (0,18) ou de la résine modifiée avec une quantité équivalente du polymère greffé de l'exemple 69 (0,02).

On malaxe également le copolymère greffé de cet exemple dans  
20 du polyéthylène linéaire basse densité (IF = 2,3) comme indiqué dans l'exemple 59. On note également une dispersion médiocre dans le polyéthylène avec de gros fragments visibles du modificateur non dispersé. On détermine la résistance au fléchissement à 150°C comme dans l'exemple 59 ; le fléchissement pour le témoin non modifié  
25 (selon la détermination de la pente de fléchissement) est de 0,39, tandis que pour le copolymère greffé du présent exemple il est de 0,23. Par comparaison, on peut prévoir que le fléchissement, lorsqu'on utilise le copolymère greffé de l'exemple 4, soit bien inférieur à 0,10.

#### 30 EXEMPLES 72 A 77

Cet exemple illustre la préparation de mélanges de copolymère greffé avec des résines de polypropylène, pour former des granules utiles pour la transformation ultérieure en articles extrudés ou moulés.

35 On utilise le copolymère greffé de l'exemple 69 non séparé

du polymère acrylique ou du polypropylène non greffé sous forme de granules longs de 3,2 mm découpés dans un jonc extrudé.

Les résines de polypropylène utilisées sont l'Aristech T1-4020F (Aristech Chemical Corporation, Pittsburgh, PA), l'Himont 6523 (Himont Corporation, Wilmington, Delaware) et le Rexene 14S4A (Rexene Corporation, Dallas, TX). Les caractéristiques figurent dans le tableau XIII ; le terme "copolymère" dans le tableau désigne un copolymère avec l'éthylène.

On mélange le copolymère greffé à 5 % avec les résines de polypropylène par brassage au tambour. On extrude ensuite le mélange en joncs avec une extrudeuse à vis jumelées Egan de 60 mm munie de vis présentant un rapport longueur/diamètre de 32/1 ; on refroidit les brins et on les découpe en granules. On utilise divers débits d'alimentation et diverses vitesses de la vis. Les conditions pour les résines non modifiées et modifiées utilisées pour préparer les échantillons à grande échelle figurent dans le tableau XX. On effectue les essais de fléchissement décrits dans l'exemple 1 sur plusieurs autres échantillons de résine modifiée transformés dans des conditions diverses et les résultats sont comparables à ceux indiqués ci-après dans le tableau XIX.

25

30

35

TABLEAU XIX

Mélanges de polypropylène avec un copolymère greffé avec du  
méthacrylate de méthyle et témoins

5	Produit					
	greffé de l'ex. 69		<u>Matrice en résine de polypropylène</u>			
	<u>Exemple</u>	<u>% pr</u>	<u>Nom</u>	<u>IF</u>	<u>Composition</u>	<u>Fléchissement</u>
	72	--	Aristech TI-4020F	2	copolymère	0,23
	73	5				0,02
10	74	--	Himont 6523	4	homopolymère	0,36
	75	5				0,11**
	76	--	Rexene 14S4A	4	copolymère	0,35
	77	5				0,14

15

\* % pr = pour cent parties de résine

\*\* L'échantillon se déchire lors de l'essai ; les autres mélanges, transformés dans des conditions différentes, produisent des fléchissements de 0,06 à 0,09

20

25

30

35

TABLEAU XX  
Conditions de transformation des prémélanges du tableau XIX

Exemple	72	73	74	75	76	77
Modificateur	--	5 %	--	5 %	--	5 %
Débit d'alimentation, kg/h (réglé)	90,7	181,4	90,7	181,4	181,4	181,4
Débit d'alimentation (réel)	90,2	185	89,8	181,4	178,7	182,3
Vitesse de la vis	101	200	100	200	200	200
Intensité d'entraînement (A)	103	121	97	111	112	112
kg.m/s <sup>1</sup>	1 258	3 033	1 184	2 811	2 811	2 811
Pression de la tête (kPa)	2 137	2 758	1 448	2 068	2 275	2 206
Température du cylindre (°C)						
Zone 1	163	163	163	163	163	163
Zones 2-8	204	204	204	204	204	204
Filière	204	204	204	204	204	204
Température de la masse fondue, °C	213	222	208	216	217	217

1 - Puissance appliquée à la vis de l'extrudeuse

EXEMPLES 78 A 83

Cet exemple illustre la préparation de mélanges de copolymère greffé avec d'autres résines de polypropylène avec un appareillage de préparation de mélanges différent, pour former des granules utiles pour la transformation ultérieure en une pellicule ou en un profilé. L'Amoco 6214 est une résine de polypropylène de qualité pour pellicules contenant un agent de clarification. L'Eastman 4E11 est une résine de copolymère de propylène-éthylène de qualité choc-extrusion utilisée pour l'extrusion des profilés. Dans le cas présent on utilise, pour former les mélanges, 1 % ou 5 % en poids du copolymère greffé décrit dans l'exemple 69.

On mélange les deux polymères au tambour et on alimente, avec les mélanges, une extrudeuse Werner-Pfleiderer de 83 mm à vis jumelées engrenées en corotation présentant un rapport longueur/diamètre de 24/1. On alimente l'extrudeuse en continu avec les granules à l'aide d'un appareil d'alimentation à asservissement pondéral Acrison, on fond et on mélange dans l'extrudeuse, on extrude avec une filière pour 33 joncs, on refroidit dans une cuve d'eau, on sèche, on granule et on emballe. Les conditions opératoires pour les lots individuels sont comme suit :

TABLEAU XXI

<u>Compositions des mélanges et des polymères de matrice</u>		
<u>Exemple</u>	<u>% de modificateur</u>	<u>Polymère de matrice</u>
25	78	--
	79	1
	80	5
30	81	--
	82	1
	83	5
		Copolymère Eastman 4E11
		Homopolymère Amoco 6214

TABLEAU XXII  
Conditions de préparation de divers mélanges du tableau XXI

Ex.	Zone	Température, °C	Conditions	
Ex. 79	Z-1	229/229	tr/min	125
	Z-2	235/216	couple	73-75 %
	Z-3	249/227	réglage d'alimentation	65
	Z-4	213/302	vide	505 mbar (380 mmHg)
	Z-5 Z-6(filière) Z-7(filière)	235/221 227/227 238/241	temp. de la masse fondue débit	227°C (Joncs) 150 kg/h
Ex. 80	Z-1	229/229	tr/min	125
	Z-2	235/216	couple	73-75 %
	Z-3	249/235	réglage d'alimentation	65
	Z-4	213/302	vide	446-505 mbar (355-380 mmHg)
	Z-5	235/232	temp. de la masse fondue	205-207°C
	Z-6	241/241	débit	218 kg/h
	Z-7	238/238		

Ex. 82	Zone	réglée/réelle	Conditions	
	Z-1	288/288	tr/min	90
	Z-2	296/304	couple	50-53 %
	Z-3	299/260	réglage d'alimentation	50
	Z-4	252/316	vide	270-336 mbar (203-253 mmHg)
	Z-5	293/293	temp. de la masse fondue	223°C
	Z-6	266/232	débit	116 kg/h
	Z-7	268/266		
Ex. 83	Zone	réglée/réelle		
	Z-1	288/285	tr/min	90
	Z-2	293/272	couple	50-56 %
	Z-3	299/254	réglage d'alimentation	50
	Z-4	224/310	vide	404-438 mbar (304-329 mmHg)
	Z-5	266/249	temp. de la masse fondue	226°C
	Z-6	266/229	débit	122 kg/h
	Z-7	268/272		

EXEMPLES 84 A 87

Cet exemple illustre l'utilisation d'un copolymère greffé de l'invention dans la préparation de bouteilles à partir de matières faites de polypropylène.

- 5           On mélange le polymère greffé de l'exemple 69 à divers taux atteignant 5 % en poids avec l'un ou l'autre de deux polypropylènes du commerce utilisés pour le moulage par gonflage de bouteilles. Le polymère de matrice de l'exemple 84 est un copolymère statistique de propylène supposé contenir 2 à 4 % d'éthylène, fourni par Fina Oil & Chemical Co., Dallas, TX, sous le nom de Fina 7231 ayant un IF de 2. 10 Le polymère de matrice de l'exemple 86 est un homopolymère de propylène ayant un IF de 2, fourni par Quantum Chemical, USI Division, Rolling Meadows, IL, sous le nom de Norchem 7200GF. On prépare des mélanges par brassage au tambour des résines.
- 15           On moule les échantillons par injection-gonflage avec une machine Jomar, modèle 40 (Jomar Corporation, Pleasantville, NJ). On injecte le mélange de résines à l'état fondu dans un moule à quatre cavités (deux cavités étant obturées) sur un mandrin de soufflage avec un trou d'air à l'extrémité pour former une paraison gonflable. 20 On chauffe le moule qui est conçu pour produire à l'extrémité éloignée une forme permettant de fixer une coiffe après le moulage. Les températures du moule sont ajustées au goulot de la bouteille, aux parois de la bouteille et au fond de la bouteille. On conduit les paraisons à un second poste où on les gonfle pour obtenir la 25 forme d'une bouteille, puis à un troisième poste où on les refroidit et on les recueille. On évalue les bouteilles, qui sont des bouteilles à assaisonnement de 103,5 ml, par comparaison avec des témoins non modifiés en ce qui concerne le brillant de la surface, la clarté, l'uniformité de l'épaisseur, la résistance de la paroi et 30 similaires, ainsi que la facilité de moulage.



TABLEAU XXIII

Conditions de moulage des bouteilles

Exemple	Résine	Produit greffé, %	Températures, °C			
			Masse fondue	Fond	Paroi	Goulot
5	84	---	243	77,7	104	48,9
	85	Ex. 69, 5 %	249	82,2	110	48,9
	86	---	243	77,7	104	48,9
	87	Ex. 69, 5 %	249	82,2	110	48,9

10 Lorsqu'on compare les bouteilles de l'exemple 85 à leurs témoins de l'exemple 84, on observe une légère amélioration du brillant, un accroissement notable de la clarté de contact et une amélioration notable de la rigidité. On observe des avantages semblables par rapport aux témoins au taux de 1 % du polymère greffé avec la résine de matrice de l'exemple 84. On n'observe pas l'effet sur la clarté avec les bouteilles de l'exemple 87 par comparaison avec les témoins de l'exemple 86.

15 Pour des raisons non complètement élucidées, le même additif au taux de 5 % est défavorable pour la formation de bouteilles à partir d'un homopolymère ou d'un copolymère ayant un indice de fluidité plus élevé, même avec les ajustements appropriés des températures de transformation ; en majeure partie, le problème résulte de la dispersion médiocre du modificateur. Cette dispersion médiocre n'a pas été observée dans d'autres opérations de préparation de mélanges, de transformation ou d'essai. Une bouteille légèrement plus rigide avec un brillant amélioré, par rapport à un témoin sans additif, pourrait être soufflée avec l'additif constitué de polymère greffé au taux de 0,5 %.

20 Un prémélange (exemple 73) de 5 % de copolymère greffé avec un autre copolymère de forte résistance au choc ayant un IF de 2 produit des bouteilles présentant un défaut d'uniformité important de la matière. Un mélange sec de 0,5 % de copolymère greffé avec la même résine (la résine de l'exemple 72) produit des bouteilles ayant un brillant et une clarté de contact améliorés.

EXEMPLES 88 A 94

35 Ces exemples illustrent l'utilité d'un polymère greffé de l'invention dans la préparation d'une mousse de polypropylène et

d'une feuille expansée. Dans les exemples, on utilise un homopolymère de polypropylène (exemple 72) ayant un IF de 2, un prémélange (exemple 73) de ce polypropylène avec un copolymère greffé de méthacrylate/polypropylène et un prémélange du mélange de l'exemple 73 avec 1 % de talc (appelé exemple 88) ; on mélange avec tous les granules de l'Ampacet 40104 pour incorporer un agent gonflant. L'agent gonflant Ampacet est un agent gonflant constituant une spécialité à 10 % d'activité, dispersé dans le polyéthylène. Il est fourni par Ampacet Corporation, 250 South Terrace Avenue, Mt. Vernon, NY, 10550. Lorsqu'on mélange 10 parties d'Ampacet, la composition contient 1 partie de l'agent gonflant constituant une spécialité.

On traite le mélange des polymères dans une extrudeuse à vis unique de 25,4 mm, produite par Killion Extruders Corporation, en utilisant une vis ayant un rapport longueur/diamètre de 24/1, un rapport de compression de 4/1 et une extrudeuse pour tiges de 1 mm de diamètre. Les conditions d'extrusion sont résumées ci-après. Avec le polymère non modifié, on observe des fluctuations importantes de la pression de la filière (6 900-12 400 kPa) ; le mélange contenant 5 parties du copolymère greffé peut être extrudé avec une pression constante de la filière. Dans les deux cas, on observe une bonne uniformité des cellules. On note des cellules uniformes plus grosses dans le mélange modifié avec le polymère greffé lorsque la quantité de l'ingrédient gonflant actif est portée à 2 %. La présence de 1 % de talc dans la polyoléfine modifiée assure la meilleure structure cellulaire et la vitesse de production la plus élevée.

On mesure les masses volumiques des mousses des tiges selon l'ASTM Standard Method D-792, Method A-L. Bien que le polymère de matrice non modifié produise la mousse ayant la masse volumique la plus faible, les mousses de polymère modifié, en général, ont une structure de mousse à cellules régulières.

On transforme également les trois matières, de façon semblable, avec une filière pour pellicule coulée de 202 mm et un cylindre récepteur chauffé pour produire une feuille expansée ; on n'observe pas de différence notable dans la transformation parmi les

trois mélanges de résines. Les préparations et les résultats des échantillons individuels figurent dans le tableau XXIV ci-après.

5

10

15

20

25

30

35

TABLEAU XXIV

Type	Tige	Tige	Tige	Feuille	Feuille	Feuille
Echantillon	Ex. 89	Ex. 90	Ex. 91	Ex. 92	Ex. 93	Ex. 94
Polymère de :	Ex. 72	Ex. 73	Ex. 88	Ex. 21	Ex. 73	Ex. 73
Talc, % en poids	--	--	1	--	--	--
Agent gonflant, % en poids	1	1	1	1	1	1
Extrudeuse, tr/min	80	80	80	75	75	75
Temp. de la masse fondue, °C	214	208	209	227	227	227
Pression de la masse fondue MPa(kg/cm <sup>2</sup> )	6,9-12,4(70-127)	12,4(127)	13,7(140)	5,5(56)	4,1(42)	4,1(42)
Vitesse de traction, m/min	13	15	23			
Masses volumique de l'échantillon, g/cm <sup>3</sup>	0,469	0,664	0,733			

EXEMPLES 95 A 98

Ces exemples illustrent l'utilité d'un copolymère greffé de polypropylène/méthacrylate de méthyle dans la préparation d'une pellicule soufflée de polypropylène. On souffle les pellicules à partir de l'homopolymère de polypropylène témoin de l'exemple 74, du prémélange de l'exemple 75, qui contient 5 % en poids du copolymère greffé de l'exemple 69, et de mélanges secs du polypropylène de l'exemple 74 avec 1 et 5 parties du copolymère greffé de l'exemple 69.

On prépare les pellicules soufflées avec un appareil de soufflage de pellicule Killion (Killion Extruders Co., Cedar Grove, NJ), constitué d'une extrudeuse à vis unique de 25,4 mm fonctionnant à une température de la masse fondue d'environ 216°C, un mandrin de soufflage spiral de 50 mm, une entrée d'air pour produire un bulbe et une tour à pellicule soufflée verticale Killion. La tour à pellicule soufflée comprend deux rouleaux presseurs pour pincer le bulbe et un dispositif de traction de la pellicule à travers l'intervalle des rouleaux. La vitesse de la filière et la vitesse de traction sont ajustées pour produire une pellicule épaisse d'environ 5,6 mm (deux épaisseurs) et large de 108 ou 165 mm, les rapports de soufflage étant respectivement de 2,125 et 3,25, avec des vitesses respectives au niveau de l'intervalle des rouleaux de 7,65 et 5,95 m/min.

TABLEAU XXV

Pellicule de l'exemple	Matières		Epaisseur (mm)
	Ex.	Ex.	
Ex. 95	Ex. 74 ; sans CPG		5,1-6,6
Ex. 96	Ex. 75 ; 5 % CPG, composition prémélangée		5,6-6,4
Ex. 97	Ex. 74 ; 5 % CPG, mélange sec		5,1-5,8
Ex. 98	Ex. 74 ; 1 % CPG, mélange sec		5,1-5,8

On transforme par soufflage en une pellicule épaisse de 0,025 mm (couche unique) comme témoin (exemple 95) un homopolymère de propylène Himont 6523, IF = 4. Le bulbe est légèrement disymétrique et la ligne de givrage forme un angle avec la filière. L'asymétrie du bulbe rend l'épaisseur de la pellicule moins

uniforme.

En présence de 5 % du copolymère greffé de l'exemple 69, le bulbe de l'exemple 96 est stabilisé et la ligne de givrage nivelée et rapprochée de la filière. On produit des pellicules extrudées à plat de 108 et 165 mm. Bien que l'on note une certaine fluctuation de la pression de la filière, lors de la formation de la dernière pellicule, il lui correspond le bulbe le plus stable.

Cet accroissement de la stabilité du bulbe est également observé avec les mélanges à sec à 1 % et à 5 % des exemples 97 et 98. On n'observe pas de différence notable de l'aspect de la pellicule entre les compositions prémélangées à 5 % et les mélanges à sec.

Les pellicules modifiées présentent une modification de la clarté par transparence. La clarté de contact demeure inchangée. On n'observe pas de différence de la couleur en bordure du rouleau entre la pellicule modifiée et non modifiée.

On détermine également l'"aptitude à l'ouverture" de la pellicule non modifiée ou modifiée. Bien que cet essai soit très qualitatif (on saisit la pellicule pincée entre les doigts et on détermine sa facilité d'ouverture), on n'observe pas de différence entre les résines non modifiées et modifiées.

#### EXEMPLES 99 A 104

Les expériences illustrent l'utilisation du polymère greffé de l'invention dans la production d'une pellicule coulée en polypropylène. On utilise une extrudeuse à vis unique fabriquée par Killion Co., munie d'une vis de 3,81 cm et ayant un rapport longueur/diamètre de 24/1, une filière pour pellicule coulée de 20,3 cm x 0,635 mm, un rouleau de refroidissement et un enrouleur à couple constant. La température de la masse fondue de l'extrudeuse est de 226°C. On extrude la masse fondue à travers la filière et sur les rouleaux refroidisseurs, la vitesse de réception étant ajustée pour produire des pellicules d'épaisseurs variables. On mesure les épaisseurs des pellicules de même que la striction, une diminution indésirable de la largeur. On mesure qualitativement la rigidité de la pellicule et la couleur en bordure du rouleau. On ajuste les

épaisseurs des pellicules en accroissant la vitesse linéaire de l'enrouleur à couple constant et en réduisant le débit de l'extrudeuse par ralentissement de la vis.

TABLEAU XXVI

5	Pellicule de l'exemple	Matière de départ	Forme
10	Ex. 99	Ex. 74	Non modifié
	Ex. 100	Ex. 75	Prémélange ; 5 % de CPG
	Ex. 101	Ex. 74 et Ex. 69	Mélange sec ; 5 % de CPG
	Ex. 102	Ex. 81	Non modifié
	Ex. 103	Ex. 82	Prémélange ; 1 % de CPG
	Ex. 104	Ex. 83	Prémélange ; 5 % de CPG

CPG = copolymère greffé de l'exemple 69

15 Les pellicules de la composition de l'exemple 99 sont uniformes et régulières pour des épaisseurs de 0,25 mm à moins de 2,5 mm. L'exemple 100 produit une pellicule acceptable dont la couleur du bord est améliorée avec moins de striction de la pellicule. Dans l'exemple 101, la striction est moindre, mais sans amélioration de la couleur du bord. Les deux versions modifiées 20 produisent des pellicules plus rigides pour une épaisseur équivalente relativement au témoin, ce qui permet d'enrouler plus facilement la pellicule. L'opacité de la pellicule s'accroît avec l'addition du polymère greffé.

25 Dans les exemples 102 à 104, on ne note pas de différence de striction lorsque l'additif constitué de copolymère greffé est présent. Les pellicules à 1 et à 5 % en poids de copolymère greffé sont plus rigides que le témoin non modifié (exemples 103 et 104 relativement à l'exemple 102).

## EXEMPLE 105

30 Cet exemple montre qu'une pellicule à orientation biaxiale peut être préparée à partir d'une résine de polypropylène contenant 5 % du copolymère greffé de polypropylène/méthacrylate de méthyle. Dans les conditions limitées étudiées, qui sont optimales pour la résine non modifiée, on n'observe aucun avantage net dû à l'additif. 35 Dans des conditions identiques d'extrusion et d'orientation dans le

sens machine (OSM), il n'est pas possible, avec les résines modifiées, d'obtenir et de maintenir les vitesses de production possibles avec la résine non modifiée au cours de l'orientation dans le sens travers (OST). La résine témoin est l'homopolymère ayant un IF de 2,2 et très clair, commercialisé pour l'obtention de pellicules de l'exemple 81. Les résines prémélangées sont celles des exemples 82 et 83 contenant respectivement 1 % et 5 % du copolymère greffé de l'exemple 69 (dans les conditions d'extrusion, un mélange à sec de 5 parties de copolymère greffé de l'exemple 69 avec la résine de matrice de l'exemple 81 présente une dispersion très médiocre avec production de nombreux gels et des ruptures fréquentes de la pellicule). On transforme les mélanges dans une extrudeuse à vis unique de 50,8 mm Davis-Standard qui transporte la masse fondue à travers une filière de 0,48 mètre et sur un rouleau de coulée de 1,02 mètre. On utilise une lame d'air pour appliquer l'extrudat sur le rouleau de coulée. Le rouleau de coulée tourne à travers un bain d'eau pour refroidir complètement la feuille. La feuille est ensuite conduite à un appareillage d'OSM, fourni par Marshall et Williams Co., Providence, RI, qui comprend une série de rouleaux presseurs chauffés qui tournent à des vitesses provoquant une orientation monoaxiale.

Après l'OSM, la pellicule est conduite à une machine à refendre qui la découpe à la largeur appropriée, puis à un enrouleur. On alimente avec ces rouleaux de pellicule l'appareil d'OST qui est un four avec trois zones de chauffage, des rouleaux pour faire avancer la pellicule et des pinces pour saisir et élargir la pellicule.

La pellicule de l'exemple 81 (pellicule non modifiée) peut être étirée dans des rapports de 4,75/1 et 5,0/1 par OSM et peut être étirée dans le rapport de 9/1 par OST. La résine non modifiée étirée par OSM dans le rapport de 4,75/1 permet de maintenir une vitesse de production lors de l'OST de 8,69 m/min ; la résine non modifiée soumise à l'OSM dans le rapport de 5,0/1 permet de maintenir une vitesse de production de 6,85 m/min.

La pellicule de l'exemple 82 (1 % de copolymère greffé) peut



être soumise à une OSM de 4,75/1 et une OST de 9/1, en maintenant une vitesse de production dans l'OST de 6,85 m/min. On observe des ruptures fréquentes de la pellicule pour des OSM et des vitesses de fabrication plus élevées. Cette pellicule à orientation biaxiale apparaît légèrement plus opaque que la pellicule à orientation biaxiale de l'exemple 80. On n'observe pas de différence entre les couleurs aux bords du rouleau pour la pellicule soumise à une OSM des exemples 81 et 82.

On soumet les pellicules de l'exemple 83 à une OSM de 4,75/1, 5,0/1 et 5,25/1 et à une OST de 9/1. On obtient la meilleure pellicule avec une vitesse de production de 6,85 m/min et l'OSM la plus faible ; une déchirure se produirait pour des tensions plus élevées. Les pellicules de l'exemple 83 sont notablement plus opaques et la ligne de givrage apparaît plus rapidement qu'avec la pellicule témoin de l'exemple 81.

#### EXEMPLE 106

Cet exemple illustre un essai d'extrusion de profilé utilisant du polypropylène modifié avec un copolymère greffé de l'invention. On munit une extrudeuse à vis unique d'une filière et d'un appareillage approprié de refroidissement de traction et de calibrage, pour former un profilé ayant la forme d'une tige pleine avec des brides horizontales. Le diamètre de la tige est de 4,83 cm, les brides mesurent 2,67 cm (au-delà de la tige) et l'épaisseur des brides est de 1,52 cm. Avec la résine non modifiée (copolymère Tenite 4E11, Eastman Chemical, comme décrit dans l'exemple 78), il est difficile de maintenir la symétrie du profilé sans fléchissement ou distorsion. Lorsqu'on utilise les mélanges des exemples 79 et 80 (respectivement 1 et 5 % de copolymère greffé) le maintien de la forme est amélioré.

#### EXEMPLE 107

Cet exemple illustre l'utilisation d'un mélange contenant un copolymère greffé de l'invention pour modifier du polypropylène, afin de produire un tube de plastique amélioré. Les polymères utilisés sont les résines non modifiées et les résines mélangées avec 5 % du copolymère greffé de l'exemple 69, comme décrit dans les

exemples 72 à 77.

On munit une extrudeuse à vis unique Killion de 25,4 mm (Killion Extruders Co., Cedar Grove, NJ) d'une vis présentant un rapport longueur/diamètre de 24/1 et d'une filière pour tube ayant un diamètre extérieur de filière de 11,4 mm et un diamètre intérieur variable, conduisant à un bac d'eau de refroidissement long de 0,25 m, un dispositif d'essuyage pneumatique, un dispositif de traction et un dispositif de découpage. Les conditions et les observations figurent dans le tableau XXVIII ci-après. L'ovale est le rapport du plus petit diamètre extérieur au plus grand diamètre extérieur, mesuré avec un pied à coulisse ; une valeur de 1 indique que le tube est uniformément rond.

Lorsqu'on produit un tube d'ovale satisfaisant à partir de la résine non modifiée, l'effet majeur de l'additif est l'amélioration de la rigidité du tube. Avec la résine de l'exemple 72, pour laquelle il est difficile d'assurer de bonnes valeurs de l'ovale à des débits de production acceptables, la résine modifiée (exemple 73) assure une amélioration de l'ovale ainsi que de la rigidité.

TABLEAU XXVII

Tubes préparés à partir de polypropylène et de polypropylène modifié

Polymère	Température de la masse fondue, °C	Pression de la masse fondue, kPa(a)	Diamètre intérieur mm (durci)	Ovale
Ex. 72	217	8 270	8,1	0,75
Ex. 73	214	6 890	8,1	0,88 (b)
Ex. 74	185	9 650	8,1	0,97
Ex. 75	197	6 890	8,1 (c)	0,77
Ex. 76	184	6 890	8,1 (d)	0,92
Ex. 77	180	8 270	8,1 (d)	0,90 (b,e)

(a) Vitesse d'extrusion équivalente pour les résines non modifiées et modifiées appariées.

(b) Le tube extrudé en résine modifiée est plus rigide.

(c) Une température plus élevée de la masse fondue est nécessaire pour éviter des "marques de coulée" sur le tube.

(d) Avec cette résine ayant un IF plus élevé, une température plus

basse de la masse fondue et une vitesse de traction plus élevée produisent un tube de diamètre extérieur moindre.

(e) Le tube modifié est plus opaque.

#### EXEMPLES 108 - 109

5 Ces exemples illustrent la préparation de compositions prémélangées contenant du talc. Le talc utilisé est un talc blanc, tendre et tabulaire, fait de particules mesurant moins de 40  $\mu\text{m}$  ; appelé Cantal MM-45-90 (Canada Talc Industries Limited, Madoc, Ontario). On l'utilise au taux de 20 %. Le polypropylène utilisé est un homopolymère ayant un IF de 4 appelé Himont 6523. On incorpore le copolymère greffé à la concentration de 5 % en poids et c'est le copolymère greffé de l'exemple 69. On effectue le mélange de préparation de ces échantillons avec une extrudeuse à vis jumelées en corotation Werner-Pfleiderer de 30 mm. On mélange les matières au tambour avant la préparation de la composition.

TABLEAU XXVIII

<u>Mélange</u>	<u>% de talc</u>	<u>Modificateur</u>	<u>Polymère de matrice</u>
Exemple 108 (témoin)	20, Cantal	----	80 % Himont 6523
Exemple 109	20, Cantal 5 %, exemple 69		75 % Himont 6523

20 Les conditions de préparation des mélanges figurent dans le tableau XXIX. L'extrudeuse fonctionne à 200 tr/min sans vide à des débits de 4,5-4,6 kg/h et un couple de 85-86 %.

TABLEAU XXIX

Réglages des zones de l'extrudeuse, °C

	<u>Zone</u>	<u>Exemple 108</u>	<u>Exemple 109</u>
		<u>réglage/réel</u>	<u>réglage/réel</u>
25	Z-1	125/148	125/151
	Z-2	220/218	220/219
	Z-3	230/228	230/229
	Z-4	230/242	230/241
	Z-5	240/239	240/239
30	Z-6	240/239	240/239
	Z-7	240/242	240/239
	Z-8 (filière)	225/239	225/239
	Masse fondue	239	243

#### EXEMPLES 110 - 112

35 Ces exemples illustrent le moulage par injection de polypropylènes ayant diverses compositions et divers indices de

fluidité, les polypropylènes contenant un copolymère greffé de l'invention. Dans deux exemples une charge de 20 % de talc tabulaire est également présente.

Le polypropylène peut être moulé par injection en objets utiles par emploi d'une machine d'injection-moulage à vis-piston, telle que celle d'Arburg Maschien Fabrik, Lossburg, République Fédérale d'Allemagne, modèle 221-51-250. Dans la préparation d'échantillons, l'extrudeuse est munie d'un moule ASTM qui forme les divers échantillons d'essai. Les conditions choisies pour le moulage sont les mêmes pour les divers polymères de matrice et polymères de matrice modifiés et on n'observe pas de difficulté de moulage. Le tableau XXX décrit les mélanges que l'on moule ; le tableau XXXI indique les conditions de moulage ; le tableau XXXII les valeurs du module ; le tableau XXXIII indique les valeurs de résistance au choc Dynatup ; et le tableau XXXIV indique les valeurs de la température de distorsion à chaud des polymères modifiés et de leurs témoins.

Dans la liste qui suit des polymères et mélanges moulés par injection, tous les échantillons contiennent 1 ou 5 % en poids du copolymère greffé de l'exemple 69. Les résines de polypropylène constituant les matrices sont décrites dans les exemples précédents ; HP signifie homopolymère, CP signifie copolymère et le nombre est l'indice de fluidité. Les mélanges avec du talc sont décrits dans les exemples 108 et 109. Toutes ces matières sont prémélangées dans la masse fondue, sauf dans le cas où l'on moule directement un mélange sec de poudres. (C) désigne un témoin non modifié ; (CT) désigne un témoin additionné de talc mais sans polymère greffé.

Toutes les méthodes d'essai sont les méthodes standard ASTM ; le module de flexion et la tension sont déterminés selon l'ASTM Standard Method D 790, la température de distorsion à chaud sous charge selon l'ASTM Standard Method D 648 et le choc Dynatup selon l'ASTM Standard Method D 3763.

Le tableau XXX comprend également les indices de fluidité (IF) des mélanges non modifiés et des compositions prémélangées. Dans la plupart des cas, l'indice de fluidité n'est pas modifié ou

est légèrement réduit par la présence du copolymère greffé, si bien que la viscosité à l'état fondu, dans ces conditions de cisaillement intermédiaire, n'est pas fortement accrue. L'indice de fluidité est déterminé selon l'ASTM Standard Method D-1238, condition L (230°C ;  
5 298,2 kPa) et est exprimé avec comme unité les grammes extrudés/10 minutes.

10

15

20

25

30

35

TABLEAU XXX

Exemple	Matrice	% de produit greffé	% de talc	Mélange sec ?	IF
74 (C)	HP, 4	--	--	--	4,40; 4,06
75	HP, 4	5	--	--	6,07
110	HP, 4	5	--	oui	
108 (CT)	HP, 4	--	20	--	
109	HP, 4	5	20	--	
76 (C)	CP, 4	--	--	--	4,47
77	CP, 4	5	--	--	3,75
111	CP, 4	5	--	oui	
72 (C)	CP, 2	--	--	--	2,37
73	CP, 2	5	--	--	2,02
112	CP, 2	5	--	oui	
78 (C)	CP	--	--	--	2,92
79	CP	1	--	--	2,04
80	CP	5	--	--	2,12
81 (C)	CP	--	--	--	2,33
82	CP	1	--	--	3,81
83	CP	5	--	--	2,16

TABLEAU XXXI

Conditions de moulage par injection du polypropylèneTempérature du cylindre, °C (réglée/mesurée)

5	Alimentation	216/216	Pompage	216/216
	Compression	216/216	Buse	216/216

Température du moule, °C

Fixe	49/49	Mobile	49/49
------	-------	--------	-------

Phases du cycle, s

10	Injection	14	Moule ouvert	0,5
	Durcissement	14	Cyclé total	0,5
	Moule fermé	1,2		

Valeurs de la machine :

15	Vitesse de la vis (tr/min)	400
	Contre-pression (kPa)	172
	Injection (1er stade) (kPa)	861

Les valeurs du module de flexion du tableau XXXII indiquent que le copolymère greffé accroît la rigidité. Les résultats sont exprimés en mégapascals (MPa).

TABLEAU XXXII

20	Exemple	Module	Tension
		de flexion	(au maximum)
		MPa	MPa
25	74 (C)	1470,6	43,8
	75	1744,4	47,5
	110	1783,1	46,9
	108 (CT)	2768,0	52,0
	109	2867,0	54,5

30 Le tableau XXXIII présente les valeurs de la résistance au choc Dynatup (en joules) à diverses températures pour les mélanges et les témoins étudiés. Les valeurs indiquent en général une légère amélioration de la résistance au choc des prémélanges, une altération de la résistance au choc au moulage des mélanges à sec de

35 copolymère greffé et de polymère de matrice et un accroissement de

la résistance au choc du mélange modifié avec du talc contenant également le copolymère greffé.

TABLEAU XXXIII

Choc Dynatup (joules) à

la température d'essai, °C

Exemple				
	23	15	5	-5
74 (C)	4,9±2,7	4,4±1,5	3,8±0,3	2,6±0,41
75	5,7±3,4	4,6±0,8	2,7±1,5	3,4±1,09
110	3,4±1,1	2,0±0,5	1,9±1,0	1,5±0,41
108 (CT)	3,0±0,5	3,4±0,8	4,2±1,6	5,0±2,5
109	1,9±0,5	4,1±2,3	4,8±1,8	5,0±2,5
76 (C)	40,0±0,5			
77	43,9±0,4			
111	14,0±6,4			
72 (C)	37,9±1,8			
73	43,1±10,3			
112	32,4±9,5			
78 (C)	36,7±0,4			
79	36,3±1,1			
80	37,1±0,7			
81* (C)	13,3±10,7	---	3,3±0,8	2,7±0,2
82	4,9±0,7	---	3,0±1,4	3,0±0,8
83	7,6±3,7	---	3,3±0,8	3,5±1,1

\* L'écart type important à la température ordinaire est suspect.

Le tableau XXXIV présente les valeurs de la distorsion à chaud et de la dureté pour une série. Le polymère modifié se révèle présenter une température de distorsion à chaud et une dureté légèrement plus élevées, bien que certaines contradictions apparaissent. Les valeurs de la dureté Rockwell représentent des déterminations séparées sur deux échantillons de matière de l'exemple indiqué.



TABLEAU XXXIV

	Exemple	Température de déflexion à chaud à 2°C/min à		Dureté Rockwell échelle "C"	
		411 kPa	1 645 kPa		
5	74 (C)	110,9	61,0	58,4	56,5
	75	113,8	63,3	60,7	59,3
	110	117,3	68,7	57,9	46,9
	108 (CT)	128,2	76,8	57,3	64,7
10	109	124,7	81,9	65,4	63,7

## EXEMPLE 113

Cet exemple illustre l'effet du poids moléculaire du polypropylène tronc du copolymère greffé sur la modification du fléchissement de polypropylènes de divers poids moléculaires. On prépare des copolymères greffés à partir de polypropylènes ayant divers indices de fluidité. On prépare tous les modificateurs comme dans l'exemple 58. Le polypropylène ayant un IF de 35 (Himont PD-701) est utilisé à 65 % de matières sèches. Le polypropylène ayant un IF de 12 (Himont Pro-fax 6323) est utilisé à 60 % de matières sèches. Le polypropylène ayant un IF de 4 (Himont Pro-fax 6523) et le polypropylène ayant un IF de 0,8 (Himont Pro-fax 6723) sont utilisés à 55 % de matières sèches. Les poids moléculaires des résines de polypropylène de base, lorsqu'ils sont connus, figurent dans le tableau XXXV ci-après.

On évalue ces copolymères comme agents améliorant la fermeté de la masse fondue à 4 % en poids dans plusieurs de ces mêmes polypropylènes. On utilise des conditions standard de malaxage et de compression pour tous les mélanges, à l'exception des mélanges de polypropylènes IF = 0,8/IF = 0,8 que l'on malaxe à 215°C et presse à 215°C. On mesure les vitesses de fléchissement selon le mode opératoire standard. La pente de fléchissement à 190°C figure dans le tableau XXXVI ci-après.

TABLEAU XXXV

Valeurs des PM et IF des résines de polypropylène de base

Source du poids moléculaire	Moyenne numérique du poids moléculaire $\times 10^5$		
	PP ; IF = 12	PP ; IF = 4	PP ; IF = 0,8
5 (a)	3	4,3	7,1
(b)	2,45	3,05	3,5, 4,7
(c)	0,27*	0,45*	--

Source dont provient le poids moléculaire : a) Valeur du fournisseur. b) Sheehan et coll., J. Appl. Polymer Sci., 8, 2359, (1964). c) Mays et coll., ibid., 34, 2619 (1987).

\* Ces valeurs sont la moyenne numérique du poids moléculaire.

TABLEAU XXXVI

Pente de fléchissement à 190°C de mélanges à base d'oléfine ( $\text{min}^{-1}$ )

Modificateur (4 %)	Résine de polypropylène de base (96 %)			
	PP ; IF=35	PP ; IF=12	PP ; IF=4	PP ; IF=0,8
15 Néant	1,6	0,52	0,25	0,099
à base de PP ; IF=35	1,8	0,52	0,23	0,074
à base de PP ; IF=12	1,2	0,41	0,034	<0,02
à base de PP ; IF=4	1,0	0,16	0,022	<0,02
à base de PP ; IF=0,8	0,64	0,16	0,031	<<0,02

20 Dans tous les cas, sauf lorsqu'une résine de base à indice de fluidité élevé est modifiée avec un polymère greffé ayant un tronc de polypropylène à indice de fluidité élevé (faible poids moléculaire), on observe une amélioration de la résistance au fléchissement. Le poids moléculaire de la résine ayant un IF de 35 n'est pas connu de façon précise ; elle semble être obtenue par traitement thermique/oxydant d'une résine de poids moléculaire plus élevé. Un tel procédé abaisserait le poids moléculaire et réduirait la distribution du poids moléculaire qui est large à l'origine.

## EXEMPLE 114

30 Cet exemple illustre l'efficacité des copolymères greffés de l'invention comme agents de compatibilité pour les polymères qui sont sinon faiblement compatibles. Dans cet exemple, on mélange une polyoléfine, un polymère polaire et un copolymère greffé de l'invention dans une extrudeuse à vis jumelées engrenées en corotation (Baker-Perkins MPC/V 30) ayant un rapport

35

longueur/diamètre de la vis de 10/1. On fait fonctionner le mélangeur à 200 tr/min et on ajuste les températures en fonction des polymères du mélange afin d'obtenir une bonne masse fondue. La température de la masse fondue dans la zone de mélange figure dans la deuxième colonne du tableau. On alimente directement avec la masse fondue une extrudeuse granuleuse à vis unique de 38 mm avec un rapport longueur/diamètre de 8/1. La température de la masse fondue dans la zone de transition entre l'extrudeuse de mélange et l'extrudeuse de granulation figure dans la colonne 3 du tableau XXXVIII ci-après. On extrude la masse fondue en joncs à travers une filière, on les refroidit dans un bain d'eau et on les coupe en granules.

Le tableau XXXVII ci-après indique les polymères utilisés dans les mélanges du présent exemple, tandis que le tableau XXXIX montre que le copolymère greffé a peu d'effet sur la résistance à la traction des polymères non mélangés, c'est-à-dire n'agit pas à un degré notable comme un agent de ténacité. Dans les tableaux XL et XLI suivants, une amélioration de la résistance à la traction des polymères mélangés indique un accroissement de la compatibilité mutuelle des polymères mélangés en présence des copolymères greffés de l'invention.

Dans des conditions appropriées de préparation d'une composition, un accroissement de la compatibilité peut également réduire la taille des domaines de polymère dans le mélange. L'examen au microscope électronique à balayage confirme que, dans certains de ces exemples, des diminutions notables de la taille des domaines se produisent lorsque le copolymère greffé est ajouté. Par exemple, les domaines de polypropylène mesurent en moyenne 2 micromètres dans le mélange 70 PMMA/30 PP de l'exemple 114. L'addition de 5 parties d'agent de compatibilité pour 100 parties de résine (5 % pr) réduit la taille des domaines à 0,5  $\mu$ m. L'addition de 15 % pr d'agent de compatibilité réduit la taille des domaines à 0,43  $\mu$ m. Bien que toutes les tailles des domaines ne soient pas réduites, plusieurs autres sont réduites de 10 à 30 % par l'addition de 5 % pr d'agent de compatibilité. Cela fournit un indice supplémentaire de l'action

de l'agent de compatibilité à l'interface des domaines de polymère plutôt que sur les polymères individuels.

Le tableau XLI présente l'effet de compatibilité des copolymères greffés sur les divers mélanges de polymères.

5

10

15

20

25

30

35

TABLEAU XXXVII

Polymères utilisés dans les exemples de mélanges  
 Polymère et désignation dans les tableaux Producteur Désignation Densité Autres caractéristiques

SAN			IF=14	ASTM D 1238 ;
Polymère de styrène-acrylonitrile	Monsanto	Lustran SAN 33	1,07	Cond. (I)
PA66				
Nylon 6-6	DuPont	Zytel 101	1,14	pf=255°C (D2117)
PET				
Polyéthylène téréphtalate	Eastman Kodak	Kodapak PET 7352	1,4	pf=245°C (CCP), VI=0,74
EVOH	Eval Co.			44 % molaires d'E, pf=164°C
Copolymère d'éthylène-alcool vinylique	Eval	EP-E105	1,14	IF=5,5 (190°C, 2 160 g)
PC	General			IF=16,5 ASTM D 1238 ;
Polycarbonate	Electric	Lexan 121	1,20	Cond. (O)
	Plastics			
PVC	Georgia Gulf			
Chlorure de polyvinyle	Corp.	SP-7107	1,35	
PMMA	Rohm and			
Polyméthacrylate de méthyle	Haas Co.	Plexiglas VM	1,18	IF=15
EP				
Copolymère d'éthylène-propylène	Exxon	Vistalon 719	0,89	Mooney 54 (D-1646)

TABLEAU XXXVII (suite)  
Polymère et désignation dans les tableaux Producteur Désignation Densité Autres caractéristiques

HDPE	Phillips			
Polyéthylène haute densité	66 Co.	Marlex HMN 5060	0,950	IF=4
PP				
Polypropylène	Himont	Pro-fax 6523	0,903	IF=4
EVA				
Ethylène-acétate de vinyle	DuPont	Elvax 650	0,933	12 % de VA, IF=8
LLDPE		Escorene		
Polyéthylène linéaire basse densité	Exxon	LL-6202	0,926	IF=12
PS	Huntsman	PS-203		
Polystyrène	Chemical	(crystal)	1,06	IF=8
PBT	General			
Poly(butylène téréphtalate)	Electric	Valox 6120		
PA6	Allied			
Nylon 6	Signal	Capron 8253	1,09	pf=21°C
ABS	Dow			
Résine d'acrylonitrile-butadiène- styrène	Chemical	Magnum 341	1,05	IF=5
PC/PBT	General			
Alliage de polycarbonate/poly(butylène téréphtalate)	Electric	Xenoy 1101	1,21	

TABLEAU XXXVIIITempérature de la masse fondue (°C)

		<u>Mélangeur</u>	<u>Transition</u>
5	PMMA	225-235	210-220
	SAN	220-230	210-220
	EVOH	205-225	200-215
	PA66	260-275	255-270
10	PET	245-275	245-255
	PVC	205-230	190-215
	PC	250-290	240-270

On sèche les granules et on les moule par injection avec une machine de moulage par injection à vis-piston (New Britain Model 75) pour préparer des échantillons d'essai.

TABLEAU XXXIXEffet de l'agent de compatibilité sur la résistance à la traction(MPa)

		<u>Concentration de l'agent de compatibilité</u>		
	<u>Polymère</u>	<u>0 % pr</u>	<u>5 % pr</u>	<u>15 % pr</u>
	PMMA	65,44	64,79	61,27
	SAN	71,91	62,74	55,99
25	EVOH	68,78	66,21	63,78
	PA66	64,82	64,68	66,60
	PET	58,26	59,33	59,72
	PVC	45,25	44,97	45,22
	PC	62,63	63,05	63,70
30	HDPE	22,59	22,66	24,14
	PP	33,02	34,03	33,95
	EP	4,79	5,50	5,84
	LLDPE	10,91	11,80	12,99
35	EVA	8,64	8,67	8,17

TABLEAU XL  
Résistance à la traction (MPa) de mélanges de polyoléfines et de polymères polaires

Polymère polaire 30% Polymère polaire 55% Polymère polaire 80%  
0 % pr 5 % pr 15 % pr 0 % pr 5 % pr 15 % pr 0 % pr 5 % pr 15 % pr

	HDPE														
* PMMA	25,26	27,00	30,26	31,42	38,30	39,54	50,78	53,77	55,55						
* SAN	25,77	28,09	30,57	34,71	41,51	38,33	51,88	55,08	51,23						
* EVOH	26,57	26,80	27,74	33,18	38,00	39,58	49,24	51,32	50,79						
PA66	26,94	28,85	29,72	38,34	38,11	38,33	61,22	65,62	69,23						
PET	25,97	28,61	30,98	37,70	37,93	40,09	50,23	51,72	50,91						
PVC	20,89	22,92	24,86	19,91	23,67	27,34	26,18	30,72	34,87						
PC	25,66	28,80	30,93	31,11	35,20	38,53	55,61	50,41	51,92						
	PP														
* PMMA	34,02	35,37	37,81	40,23	43,45	45,84	46,40	53,70	56,6						
* SAN	33,67	38,76	41,05	37,67	47,65	46,08	41,11	54,12	51,81						
* EVOH	32,85	37,40	38,56	35,01	44,65	45,60	42,73	53,38	52,57						
PA66	32,06	40,29	40,38	42,72	52,17	51,10	64,71	67,84	66,15						
PET	32,93	33,80	35,15	39,47	43,81	43,64	37,67	53,12	54,04						
PVC	36,32	37,68	39,35	35,28	37,87	40,79	30,88	40,00	42,56						
PC	33,82	36,68	39,09	36,69	40,13	44,64	42,38	46,24	51,64						



TABLEAU XL (suite)  
Résistance à la traction (MPa) de mélanges de polyoléfinés et de polymères polaires

Polymère Polaire	Polymère polaire 30% Polymère polaire 55% Polymère polaire 80%									
	0 % pr 5 % pr 15 % pr 0 % pr 5 % pr 15 % pr 0 % pr 5 % pr 15 % pr	EP								
PMMA	8,20 10,87 12,51 19,99 24,17 27,81 42,47 44,59 46,93									
SAN	8,10 12,53 14,11 22,14 28,82 28,15 45,92 50,68 44,58									
EVOH	12,19 12,04 11,69 24,92 24,66 23,17 41,29 42,39 42,70									
PA66	13,04 13,04 12,36 27,62 27,98 26,33 40,87 48,77 43,48									
PET	7,94 8,40 11,13 20,22 20,43 22,27 33,72 37,00 38,87									
PVC	6,17 9,05 12,88 12,93 18,28 19,22 25,50 28,41 30,60									
PC	10,31 12,05 13,66 23,10 24,34 25,60 40,18 41,79 42,76	LLDPE								
PMMA	15,23 18,63 20,90 24,88 30,68 32,84 48,95 55,36 54,14									
SAN	15,78 21,08 22,57 26,50 35,76 36,71 47,52 56,92 48,84									
EVOH	16,83 17,26 18,26 30,02 31,74 31,87 51,83 50,71 52,29									
PA66	17,93 17,99 19,98 29,67 28,49 25,23 64,65 67,55 67,26									
PET	15,33 18,09 20,35 25,53 28,23 30,78 45,02 46,16 42,87									
PVC	14,72 14,12 15,73 12,45 18,09 20,50 25,99 30,54 33,69									
PC	13,64 19,20 18,48 19,22 27,83 30,46 38,45 40,59 38,86									

TABLEAU XL (suite)  
Résistance à la traction (Mpa) de mélanges de polyoléfines et de polymères polaires

Polymère polaire		Polymère polaire 30% Polymère polaire 55% Polymère polaire 80%									
0 % pr 5 % pr 15 % pr 0 % pr 5 % pr 15 % pr 0 % pr 5 % pr 15 % pr											
		EVA									
PMMA		10,57	11,28	14,38	23,06	21,10	28,31	45,99	47,02	50,87	
SAN		12,40	13,62	15,22	27,97	27,29	29,35	48,94	52,01	46,14	
EVOH		13,13	13,97	16,59	32,41	28,65	35,43	50,97	50,28	48,81	
PA66		14,15	13,54	14,42	27,36	24,59	26,92	40,75	38,35	31,60	
PET		14,55	14,35	12,31	21,22	23,90	26,45	43,20	43,91	48,44	
PVC		7,69	8,28	10,25	13,40	14,29	18,17	19,22	23,76	28,12	
PC		14,05	14,54	13,52	19,78	21,79	24,85	39,26	40,55	41,46	

\* Les taux de polymère polaire sont de 20, 45 et 70 % au lieu de 30, 55 et 80 %

TABLEAU XLI

Effet de l'agent de compatibilité sur la résistance à la traction de mélanges  
de polyoléfinés et de polymères polaires

Accroissement de la résistance à la traction (MPa) dû à l'agent de  
compatibilité

Polymère polaire	Polymère polaire 30%			Polymère polaire 55%			Polymère polaire 80 %		
	5 % pr	15 % pr	5 % pr	5 % pr	15 % pr	5 % pr	5 % pr	15 % pr	5 % pr
	HDPE								
PMMA	1,74	5,01	7,38	8,12	2,99	4,77			
SAN	2,32	4,80	6,80	3,63	3,21	-0,64			
*EVOH	0,23	1,17	4,81	6,39	2,08	1,54			
PA66	1,90	2,77	-0,23	-0,01	4,40	8,00			
PET	2,65	5,01	0,23	2,39	1,48	0,68			
PVC	2,03	3,97	3,76	7,43	4,54	8,69			
PC	3,14	5,27	4,10	7,42	-5,20	-3,00			
	PP								
*PMMA	1,35	3,79	3,22	5,61	7,29	10,22			
SAN	5,09	7,38	9,98	8,41	13,02	10,70			
*EVOH	4,56	5,72	9,64	10,59	10,65	9,83			
PA66	8,23	8,32	9,45	8,38	3,13	1,44			
PET	0,86	2,22	4,34	4,17	15,44	16,37			
PVC	1,36	3,03	2,59	5,51	9,11	11,68			
PC	2,86	5,27	3,43	7,94	3,85	9,26			

TABLEAU XLI (suite)  
Accroissement de la résistance à la traction (MPa) dû à l'agent de

Polymère polaire	compatibilité					
	Polymère polaire 30%			Polymère polaire 55%		
	5 % pr	15 % pr	5 % pr	15 % pr	5 % pr	15 % pr
	EP					
PMMA	2,66	4,30	4,18	7,82	2,12	4,46
SAN	4,43	6,01	6,68	6,01	4,76	-1,34
EVOH	-0,15	-0,50	-0,27	-1,75	1,10	1,41
PA66	0,01	-0,68	0,36	-1,29	7,90	2,61
PET	0,46	3,19	0,21	2,05	3,29	5,16
PVC	2,86	6,71	5,35	6,29	2,91	5,10
PC	1,74	3,35	1,24	2,50	1,61	2,59
	LLDPE					
PMMA	3,40	5,67	5,80	7,96	6,42	5,19
SAN	5,31	6,80	9,26	10,21	9,40	1,32
EVOH	0,43	1,43	1,72	1,85	-1,12	0,45
PA66	0,06	2,05	-1,19	-4,44	2,90	2,61
PET	2,76	5,01	2,70	5,25	1,14	-2,14
PVC	-0,59	1,01	5,64	8,05	4,56	7,70
PC	5,56	4,85	8,61	11,24	2,14	0,41

TABLEAU XLI (suite)  
Accroissement de la résistance à la traction (MPa) dû à l'agent de compatibilité

Polymère polaire	Polymère polaire 30%			Polymère polaire 55%			Polymère polaire 80 %		
	5 % pr	15 % pr	5 % pr	15 % pr	5 % pr	15 % pr	5 % pr	15 % pr	5 % pr
	EVA								
PMMA	0,71	3,81	-1,95	5,25	1,03	4,87			
SAN	1,22	2,81	-0,68	1,38	3,07	-2,80			
EVOH	0,83	3,45	-3,75	3,02	-0,68	-2,16			
PA66	-0,61	0,27	-2,77	-0,44	-2,40	-9,15			
PET	-0,20	-2,25	2,68	5,23	0,70	5,24			
PVC	0,59	2,56	0,89	4,76	4,54	8,89			
PC	0,49	-0,53	2,01	5,07	1,30	2,20			

\* Les taux de polymère polaire sont de 20, 45 et 70 % au lieu de 30, 55 et 80 %

TABLEAU XLII

Effet d'obtention de la compatibilité

		<u>HDPE</u>	<u>PP</u>	<u>EP</u>	<u>LLPDE</u>	<u>EVA</u>
5	PMMA	+++	+++1	+++	+++	+++
	SAN	+++	+++	+++	+++	++
	EVOH	++	+++1	0	0	++
	PA66	++	+++1	+	+	0
	PET	+	++1	++	++	++
10	PVC	+++	+++	+++	+++	++
	PC	++	+++1	+	++	+

+++ - La compatibilité est obtenue pour les trois rapports polyoléfine/polymère polaire (pas nécessairement à tous les taux d'agent de compatibilité)

15 ++ - La compatibilité est obtenue pour deux des trois rapports polyoléfine/polymère polaire

+ - La compatibilité est obtenue pour un des deux rapports polyoléfine/polymère polaire

20 0 - On n'observe pas de compatibilité pour l'un quelconque des rapports polyoléfine/polymère polaire à aucun taux d'agent de compatibilité

(1) - Une indication complémentaire de l'obtention de la compatibilité par une diminution de la taille des domaines de 10-80 %.

#### 25 EXEMPLE 115

On évalue l'effet d'obtention de la compatibilité de paires additionnelles choisies de polymères dans l'exemple suivant. On compose les mélanges, on les moule et on les soumet à des essais de résistance à la traction comme précédemment décrit. Les résultats du tableau XLIII indiquent à nouveau que l'agent de compatibilité a un effet minime ou négatif sur les polymères polaires mais un effet positif sur les mélanges polymère polaire/polymère non polaire. On observe une amélioration importante de la résistance à la traction pour le mélange ABS/PP. On observe des améliorations plus faibles mais significatives pour les mélanges de PP et de PA6 et de PC/PBT.

Avec les mélanges de PS évalués l'effet est négligeable.

TABLEAU XLIII

Résistance à la traction (MPa)

5	Polymère polaire	Polymère non polaire	Polymère polaire	Polymère polaire + 15% pr de copolymère greffé	Mélange <sup>1</sup>	Mélange <sup>1</sup> + 15% pr de copolymère greffé
10	PBT	PP	43,02	45,11	36,96	38,96
	PA6	PP	56,11	51,67	43,50	47,04
	PS	PP	45,26	40,45	38,88	37,36
	PS	HDPE	45,26	40,45	36,48	33,76
	ABS	PP	51,25	52,25	32,25	42,55
	PC/PBT	PP	51,77	51,79	38,99	41,88

15 1 - Le mélange consiste dans tous les cas en 55 parties en poids de polymère polaire et 45 parties en poids de polymère non polaire.

20 L'effet du copolymère greffé sur des mélanges à composants multiples, tels que ceux représentatifs des déchets de polymères mélangés, est illustré par le tableau XLIV. Dans tous les cas, on observe un accroissement notable de la résistance à la traction en présence de l'agent de compatibilité.

25

30

35

TABLEAU XLIV

Obtention de la compatibilité de mélanges à composants multiples

Polymères polaires		Polymères non polaires		Agent de compatibilité	Résistance à la traction (MPa)
PS	PET	HDPE	LDPE		
12	7	5	33,5	9	néant
12	7	5	33,5	9	5
12	7	5	33,5	9	15
12	8	-	35	10	néant
12	8	-	35	10	5
12	8	-	35	10	15
12	-	6	36	10	néant
12	-	6	36	10	5
12	-	6	36	10	15



EXEMPLE 116

Cet exemple illustre à nouveau que l'utilisation des copolymères greffés de l'invention assure la compatibilité de mélanges de polymères.

5           On malaxe des mélanges de copolymère d'éthylène-alcool  
vinylique (Kuraray EP-F101A), de polypropylène (Himont 6523) et de  
copolymère greffé avec un malaxeur électrique de 7,62 cm x 17,78 cm  
à 204°C pendant le temps nécessaire à l'obtention d'une masse fondue  
plus trois minutes. On presse les matières à 204°C et 103 MPa  
10 pendant trois minutes (Carver Press, moule de 12,7 cm x 12,7 cm x  
3,175 mm) à la température ordinaire et à 103 MPa pendant trois  
minutes. On utilise dans cet exemple deux copolymères greffés. Le  
premier (copolymère greffé A) est un copolymère greffé de  
polypropylène-acrylique, préparé à partir d'un homopolymère de  
15 propylène ayant un IF de 4 (100 parties), et d'un mélange 93/2/5 de  
méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/acide méthacrylique  
(100 parties). On effectue la polymérisation dans le solvant  
Isopar E, à 160°C, à 50 % de matières sèches, en une heure, avec un  
flux de radicaux, obtenu à partir de peroxyde de di-tert-butyle de  
20 0,00012 mole par litre par minute. Le produit isolé contient 44 %  
d'acrylate. Le second copolymère greffé (copolymère greffé B) est un  
copolymère greffé de polypropylène-acrylique, préparé à partir d'un  
homopolymère de propylène ayant un IF de 4 (100 parties), et d'un  
mélange 95/5 de méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyle  
25 (150 parties). On effectue la polymérisation dans le solvant  
Isopar E, à 155°C, à 60 % de matières sèches. La durée  
d'alimentation est de 60 minutes et le flux de radicaux de 0,00010.  
Le produit contient 53 % d'acrylate. L'addition du copolymère greffé  
provoque un accroissement de la résistance à la traction et du  
30 module.

TABLEAU XLV

Obtention de la compatibilité entre l'EVOH et le polypropylène

5	EVAL (g)	PP (g)	Copolymère greffé (g)	Essai Izod	Résistance	Module
				avec entaille en traction (J/m)	à la traction (MPa)	de traction (MPa)
10	90	30	0	21	29,85	2570
	90	25	5 <sup>1</sup>	21	48,06	3190
	90	25	5 <sup>2</sup>	22	46,75	3270
	30	90	0	18	21,37	1930
15	30	75	15 <sup>1</sup>	18	29,79	2140
	30	75	15 <sup>2</sup>	13	30,41	2030

1- Copolymère greffé A (voir le texte ci-dessus)

2- Copolymère greffé B (voir le texte ci-dessus)

20

25

30

35

REVENDICATIONS

1. Copolymère greffé utile pour améliorer le module de traction et la résistance au fléchissement d'une polyoléfine lorsqu'il est mélangé à celle-ci, caractérisé en ce qu'il comprend :

- 5 (a) un tronc de polyoléfine non polaire comprenant des motifs d'un ou plusieurs de l'éthylène, du propylène, du butylène et du 4-méthylpentène, ledit tronc contenant de plus facultativement une quantité mineure de motifs d'un ou plusieurs des suivants : 1-alcènes, esters vinyliques, chlorure de vinyle, acides
- 10 acrylique et méthacrylique et leurs esters ; et
- (b) au moins une chaîne de polyméthacrylate greffée avec une liaison covalente audit tronc, ladite chaîne étant présente dans un rapport pondéral audit tronc de 1/9 à 4/1, ladite chaîne
- 15 comprenant au moins 80 % en poids de motifs d'ester méthacrylique de formule  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ , dans laquelle R est un alcoyle, un aryle, un alcoyle substitué, un aryle substitué ou un alcaryle substitué et, facultativement, jusqu'à 20 % en poids de motifs d'un autre monomère comprenant un monomère styrénique,
- 20 un autre monomère acrylique ou un autre monomère à insaturation monoéthylénique copolymérisable avec l'ester méthacrylique ou, en une quantité pouvant atteindre 5 %, l'acide ou l'anhydride maléique et/ou itaconique.

2. Copolymère selon la revendication 1, dont la chaîne de méthacrylate a une moyenne pondérale du poids moléculaire de 20 000 à 200 000, de préférence de 30 000 à 150 000.

25 3. Copolymère selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel le tronc a une moyenne pondérale du poids moléculaire de 50 000 à 1 000 000, de préférence de 100 000 à 400 000.

30 4. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1, 2 ou 3, dans lequel le tronc de polyoléfine comprend du polypropylène et/ou la chaîne de méthacrylate comprend des motifs de méthacrylate de méthyle.

35 5. Mélange de polyoléfine avec (a) un copolymère greffé selon l'une quelconque des revendications précédentes et, facultativement, (b) un polyméthacrylate non greffé ayant une

composition des monomères comme défini en (b) de la revendication 1 et ayant une moyenne pondérale du poids moléculaire supérieure à 20 000.

5 6. Mélange de polymères selon la revendication 5, qui est  
(a) un concentré contenant de 5 à 50 % du copolymère greffé,  
relativement au poids du mélange, ou (b) une composition contenant  
au moins 0,2 %, mais moins de 5 %, dudit copolymère greffé et,  
facultativement, 0,001 à 0,05 % de polysulfure d'alcoyle, de  
préférence de disulfure de di-tert-dodécyle, en poids relativement à  
10 la composition polymère totale, ou facultativement 0,001 à 0,1 % de  
tris(polyalcoylhydroxybenzyl)-s-triazinetriane, de préférence de  
tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-diméthylbenzyl)-s-triazine-  
(1H,3H,5H)-trione, en poids relativement à la composition polymère  
totale et/ou facultativement un agent gonflant, qui de préférence  
15 libère de l'azote à une température de 200 à 230°C, de préférence en  
une quantité de 1 à 2 % en poids relativement à la composition  
polymère totale.

20 7. Mélange de polymères selon l'une des revendications 5 ou  
6, dans lequel le tronc de polyoléfine comprend du polypropylène, du  
polyéthylène, du polybutylène et/ou un copolymère d'au moins 80 % de  
propylène avec de l'éthylène.

8. Mélange de polymères selon l'une quelconque des  
revendications 5, 6 ou 7 comprenant le polyméthacrylate non greffé  
en une quantité d'au moins 80 % du mélange de polymères.

25 9. Procédé pour préparer un copolymère greffé, caractérisé  
en ce qu'il comprend les stades de :

- (a) introduction d'un solvant inerte et d'une polyoléfine non  
polaire comprenant des motifs d'un ou plusieurs du propylène, de  
l'éthylène, du butylène et du 4-méthylpentène, et  
30 facultativement des quantités mineures de motifs d'un ou  
plusieurs des suivants : 1-alcènes, esters vinyliques, chlorure  
de vinyle, acides acrylique et méthacrylique et leurs esters,  
dans un réacteur ;  
(b) chauffage du mélange ainsi formé à une température à laquelle la  
35 polyoléfine se dissout ;

- (c) addition avec agitation d'un monomère capable de former une chaîne comme défini en (b) de la revendication 1 ;
- (d) addition au mélange ainsi formé d'un amorceur qui produit un flux de radicaux faible et constant pendant un temps suffisant pour produire une chaîne polymère de méthacrylate liée par covalence à la polyoléfine ; et
- (e) élimination du solvant.

10. Procédé selon la revendication 9 appliqué à la production d'un copolymère greffé ou d'un mélange selon l'une quelconque des revendications 2 à 7.

11. Procédé selon l'une des revendications 9 ou 10, dans lequel l'amorceur comprend un amorceur radicalaire thermique soluble dans l'huile qui a une demi-vie d'une heure à une température de 60°C à 200°C, de préférence de 90 à 170°C.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9, 10 ou 11, dans lequel le flux constant de radicaux à la température dans le réacteur est de 0,00001 à 0,0005 équivalent de radicaux par litre par minute.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, dans lequel le solvant, qui est de préférence un solvant hydrocarboné, est éliminé dans une extrudeuse de dévolatilisation.

14. Mélange de polymères selon l'une quelconque des revendications 5 à 8 sous forme d'un article façonné.

15. Article façonné selon la revendication 14 qui comprend un mélange extrudé, calandré ou moulé, facultativement expansé, selon l'une quelconque des revendications 5 à 8 ou des granules dudit mélange.

16. Article selon la revendication 15 comprenant du polypropylène non greffé en une proportion pondérale relative à la teneur totale en polymère d'au moins 80 %.

17. Article façonné selon l'une des revendications 15 ou 16 qui est une fibre, une feuille, une pellicule, un autre profilé plein ou un tube creux, formé par extrusion, ou un récipient creux formé par moulage, de préférence moulage par extrudo-gonflage ou moulage par injection-gonflage.

18. Pellicule ou fibre selon la revendication 17, dans laquelle le polymère est orienté, de préférence de manière monoaxiale ou, dans le cas d'une pellicule, orienté de manière biaxiale.

5 19. Procédé pour améliorer le module de traction et/ou la résistance au fléchissement d'une polyoléfine, caractérisé en ce qu'il comprend le mélange avec elle d'un concentré selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, de préférence pour fournir un  
10 produit présentant un rapport pondéral d'au moins 80 parties de polyoléfine à 20 parties de copolymère greffé.

20. Procédé selon la revendication 19, dans lequel le mélange est effectué à une température d'au moins 150°C et un polysulfure d'alcoyle, de préférence le sulfure de di-tert-dodécyle en une  
15 quantité de 0,001 à 0,05 % du poids du mélange total, a été préalablement incorporé avant le mélange.

21. Procédé selon l'une des revendications 19 ou 20, dans lequel la polyoléfine comprend le polyéthylène, le polypropylène, le polybutylène ou un mélange de polyéthylène/polypropylène ou de polypropylène/polybutylène.

20 22. Mélange d'un ou plusieurs polymères polaires avec un ou plusieurs polymères non polaires, caractérisé en ce qu'il comprend, comme agent de compatibilité, un copolymère greffé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

23. Mélange selon la revendication 22, dans lequel le  
25 polymère non polaire comprend une polyoléfine, de préférence le polypropylène et/ou le polyéthylène, particulièrement le polyéthylène haute densité, et/ou un polymère d'éthylène-acétate de vinyle et/ou un terpolymère d'éthylène/propylène/diène non conjugué, et le polymère polaire comprend un ou plusieurs des suivants : les  
30 polymères acryliques, les polymères de styrène-acrylonitrile, les polymères d'éthylène-alcool vinylique, les polyamides, les polyester, en particulier le poly(éthylène téréphtalate), les polycarbonates, le polychlorure de vinyle, les polymères d'acrylonitrile-butadiène-styrène, le polychlorure de vinylidène,  
35 des mélanges de polyester et de polycarbonate et des mélanges de

polychlorure de vinyle et de polyester.

24. Mélange selon l'une des revendications 22 ou 23, dans lequel le rapport pondéral des polymères polaires aux polymères non polaires est de 95/5 à 5/95, de préférence de 80/20 à 20/80.

5        25. Mélange selon l'une quelconque des revendications 22 à 24, dans lequel le polymère greffé est présent en une quantité de 0,2 à 10, de préférence de 0,5 à 5 parties en poids pour 100 parties en poids de polymère polaire, non polaire et greffé.

10       26. Procédé pour améliorer la compatibilité mutuelle de polymères dont la polarité est différente, caractérisé en ce qu'il comprend le mélange avec eux de 0,2 à 10 % en poids, relativement au mélange total de polymères, d'un polymère greffé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

15

20

25

30

35

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant:

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**